

Ostwald-Luther

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen

Unter Mitwirkung von

W. Bothe-Berlin / W. Gerlach-Tübingen / R. Groß-
Greifswald / H. v. Halban-Frankfurt / R. Luther-
Dresden / F. Paneth-Berlin / F. Weigert-Leipzig

herausgegeben von

C. Drucker

Mit 564 Figuren im Text und 3 Tafeln

Vierte neubearbeitete Auflage



Leipzig / 1925
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

„Printed in Germany“

Copyright by Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1925
Druck vom Bibliographischen Institut Leipzig

Vorwort zur ersten Auflage

Zunächst zur Erleichterung meiner eigenen Unterrichtsarbeit, sodann aber in der Absicht, die Ausführung physiko-chemischer Untersuchungen von seiten anderer Chemiker und Physiker zu fördern, habe ich in dem vorliegenden Buche eine Zusammenstellung dessen zu geben versucht, was zur Durchführung sachgemäßer Versuche und genauer Messungen auf diesem Gebiete von Belang ist. Konnte ich mich hierbei zum Teil auf vorhandene Literatur, insbesondere das klassische Werk von F. Kohlrausch soweit stützen, daß mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Verfassers ein ganzer Abschnitt (S. 48—51), sowie einige Tabellen herübergenommen wurden, so ist doch Zweck und Inhalt eines Buches, wie ich es zunächst in meinem Laboratorium brauchte, hinlänglich verschieden von dem der vorhandenen Werke, um meiner Arbeit einen Platz neben diesen zu gewähren. Ich habe nicht den Anfänger im Auge gehabt, welcher im Begriffe steht, sich einerseits erst die erforderliche Handgeschicklichkeit zur Ausführung von Versuchen, andererseits eine genauere Anschauung von dem Verlauf der wichtigsten Erscheinungen zu erwerben, sondern vielmehr den Chemiker und Physiker, welcher den gebräuchlichen Kursus seines Faches bereits ganz oder größtenteils erledigt hat, und das Bedürfnis empfindet, sich mit den Hilfsmitteln des gegenwärtig zu so großer Bedeutung gelangten Grenzgebietes vertraut zu machen. Nicht weniger hoffe ich dem Techniker von Nutzen zu sein, welcher in der Zeit seiner Ausbildung nicht Gelegenheit zur Erlernung der neueren Methoden gehabt zu haben pflegt, während ihre praktische Wichtigkeit in den verschiedensten Gebieten außer Frage steht.

Aus diesem Zweck ergab sich die Notwendigkeit, zunächst die so überaus wichtige Angelegenheit der Beurteilung der möglichen Fehler oder der erforderlichen Genauigkeit der Messungen und Rechnungen überall in den Vordergrund zu rücken, zumal es bei dem durchschnittlichen Chemiker auch noch heute in diesem Punkte oft etwas bedenklich aussieht. Ferner aber ist es der physikalischen Chemie noch eigentümlich, daß ihre Methoden und Hilfsmittel sich überaus schnell erweitern und verändern; der Experimentator auf diesem Gebiete muß daher über einen großen Vorrat an Hilfsmitteln, Handgriffen und praktischen Vorteilen verfügen können, um den stets wechselnden Aufgaben

gegenüber gerüstet zu sein. Ich habe daher der Erwähnung und Schilderung derartiger praktischer Dinge einen breiten Raum gewährt. Es geschah dies zunächst, um gegen die heute so verbreitete Hilflosigkeit anzukämpfen, daß um jede Kleinigkeit der Mechaniker in Anspruch genommen werden muß, weil man sich nicht getraut, ein Loch zu bohren oder einen Draht anzulöten. Dazu muß ich freilich gestehen, daß mich aus meinen Kinderjahren eine ausgesprochene Freude am „Basteln“, an mannigfacher Handarbeit durch das Leben begleitet hat; einen großen Teil meiner Untersuchungen habe ich mit selbstgefertigten Apparaten durchgeführt, und die Vorteile, welche ich davon gehabt habe, sind so erheblich, daß ich dringend wünsche, sie auch meinen Mitarbeitern und Fachgenossen zuzuwenden.

Ein Buch, wie das vorliegende, kann auf Vollständigkeit natürlich keinen Anspruch machen. Es wird unzweifelhaft viele Handgriffe und Hilfsmittel geben, welche ich nicht gekannt und erwähnt habe, und für manche der besprochenen Größen mögen einfachere oder genauere Meßmethoden vorhanden sein. Ich erbitte mir in dieser Beziehung dringend die Hilfe der Fachgenossen, in deren Hände das Buch gelangt, und werde für jeden Wink zu seiner künftigen Verbesserung dankbar sein.

Die Tabellen habe ich auf das Notwendigste beschränkt, da in nächster Zeit eine neue Auflage des überaus sorgfältigen Tabellenwerks von Landolt und Börnstein erscheinen soll, in welcher alles Erforderliche zu finden sein wird. Durch den jedem Exemplar beigelegten zweiten Abdruck der Tabellen auf einzelnen Blättern hoffe ich die Brauchbarkeit des Buches erhöht zu haben, da man dadurch bei laufender Arbeit nicht immer den ganzen Band in aufgeschlagenem Zustande vor sich zu haben braucht.

Herrn Dr. M. Le Blanc und Dr. J. Wagner bin ich für ihre Unterstützung beim Lesen der Korrekturen zu Dank verpflichtet.

Leipzig, 10. Juli 1893.

W. Ostwald

Vorwort zur zweiten Auflage

Nachdem die erste Auflage des vorliegenden Buches vergriffen war, hat es längere Zeit im Buchhandel gefehlt, da der Verfasser durch andere Arbeiten an der Herstellung einer zweiten Ausgabe verhindert war. Auch hätte dieser Zustand noch längere Zeit fortbestehen müssen,

wenn nicht in Herrn Dr. Luther sich ein in jeder Beziehung geeigneter Bearbeiter gefunden hatte. Durch seine andauernde Tätigkeit, zuerst als Assistent, sodann als Subdirektor am Leipziger Physikalisch-chemischen Institut ist er nicht nur mit den Methoden des Gebietes und ihrer Entwicklung bis in die jüngste Zeit nach allen Richtungen vertraut geworden, sondern er hat auch durch den täglichen und unmittelbaren Verkehr mit den Praktikanten die ausgiebigste Gelegenheit zur Erprobung derjenigen Verfahren gehabt, welche auch in weniger geübten Händen die Erreichung sicherer Ergebnisse verbürgen. So ist denn die vorliegende Ausgabe in vieler Hinsicht ein neues Buch geworden, und es ist zu hoffen, daß der Umstand seiner Entstehung aus der fünfzehnjährigen Praxis eines großen Instituts ihm in höherem Maße den Charakter eines erprobten Ratgebers verleihen wird, als dies in der ersten Auflage erreicht war.

Die gemeinschaftliche Arbeit ist im vorliegenden Falle derart ausgeführt worden, daß die beiden Verfasser zunächst an der Hand der älteren Ausgabe die vorzunehmenden Änderungen und Erweiterungen festgestellt haben, und daß der hierauf von Dr. Luther hergestellte Text nochmals einer gemeinsamen Beratung unterzogen wurde. Die Hauptarbeit ist hiernach dem zweiten Verfasser zugefallen, von dem auch die Mehrzahl der Vorschläge zur Erweiterung des Inhaltes ausging. Ihm kommt demgemäß auch der Bericht über die entsprechenden Einzelheiten zu.

W. Ostwald

Bezüglich des Zweckes und des Rahmens dieser zweiten Auflage gilt dasselbe, was im Vorwort zur ersten Auflage gesagt ist. Nur mußte der Rahmen etwas weiter gewählt werden. Wesentlich geändert, zum Teil neu eingefügt wurden dementsprechend die Kapitel über Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer, über elektromotorische Messungen, über Bestimmung der Überfuhungszahl, über Anwendung der physiko-chemischen Methoden zu Konstitutionsbestimmungen und zur Ermittlung von Gleichgewichten. Der Anhang, welcher ein Verzeichnis der im hiesigen Institut obligatorischen Übungen enthält, wird vielleicht diesem oder jenem Fachgenossen beim Unterrichte von Nutzen sein können.

Einem etwaigen Mangel an Ausführlichkeit der Behandlung sollen die Literaturhinweise steuern. Hierbei sind vor allem praktische Ge-

sichtspunkte maßgebend gewesen; es sind in erster Linie solche Publikationen zitiert, in denen die betreffende Methode ausführlich beschrieben ist, oder aber solche, in denen sich Literaturzusammenstellungen finden. Im Interesse der Zugänglichkeit sind hauptsächlich deutsche Publikationen berücksichtigt.

Auf die Lehrbücher von Ostwald, Nernst, Kohlrausch usw. ist im Text nicht besonders hingewiesen, doch versteht es sich wohl von selbst, daß niemand versäumen darf, diese Quellen, insbesondere das vorzügliche Lehrbuch der praktischen Physik von Kohlrausch, stets mit zu Rate zu ziehen.

Die Tabellen sind durchgängig revidiert, z. T. Neuberechnet worden. Hierbei sind in erster Linie die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt berücksichtigt worden. Die mitgeteilten Zahlen decken sich zum allegrößten Teil mit den von Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 9. Aufl., angegebenen. Wo Abweichungen vorliegen, sind, soweit möglich, die Grundlagen der Neuberechnung mitgeteilt. Die in Tabelle S. 195 angegebenen Werte für die spezifische Wärme des Wassers sowie für das mechanische Wärmeäquivalent weichen von den von Warburg vorgeschlagenen ab. Der Weg, welcher zu der Annahme der mitgeteilten Zahlen führt, soll an anderer Stelle ausführlich angegeben werden.

Von einer Separatbeilage der Tabellen, wie bei der ersten Auflage, wurde abgesehen, da sich diese Einrichtung als nicht sehr praktisch erwiesen hat. Dafür ist am Ende des Registers eine alphabetisch geordnete Zusammenstellung sämtlicher im Text vorkommenden Tabellen und Zahlenangaben angefügt.

Auf das alphabetische Inhaltsverzeichnis ist überhaupt eine beträchtliche Sorgfalt verwendet worden, da erfahrungsmäßig bei einem Buche, wie das vorliegende, ein gutes Register einen wesentlichen Bestandteil ausmacht.

An dem Lesen der Korrekturen haben sich die Herren Dr. Dr. Bodenstein, Böttger, Brauer und Gros mit unermüdlichem Eifer beteiligt. Viele wichtige Bemerkungen rühren von ihnen her. Die neuen Figuren sind zum größten Teil von Herrn Dr. Brauer und Herrn cand. Morse angefertigt. Ihnen allen sei an dieser Stelle der aufrichtigste Dank ausgesprochen.

Leipzig, Juni 1902.

R. Luther

Vorwort zur vierten Auflage

Die vor fünfzehn Jahren erschienene dritte Auflage war bereits in kurzer Zeit fast vergriffen und die Neuauflage für 1915 in Aussicht genommen. Da der Kriegeausbruch die Weiterführung der Bearbeitung verhinderte, konnte der fortdauernden Nachfrage nur durch wiederholte Neudrucke genügt werden, von denen lediglich der letzte kleine Veränderungen durch Beseitigung von Druck- und Schreibfehlern erfuhr. Bei Wiederaufnahme der Arbeit vor etwa sechs Jahren war natürlich sehr viel neues Material zugewachsen, und es mußten auch einige früher nicht vorhandene Kapitel neu geschaffen werden. Da es heute wohl kaum noch möglich ist, daß ein einziger Bearbeiter der Vielseitigkeit physikalisch-chemischer Experimentierkunst gerecht werden, d. h. sie auf Grund eigener Erfahrung darstellen kann, so waren geeignete Mitarbeiter zu gewinnen; und dies nahm viel Zeit in Anspruch. Alle wünschenswerten neuen Teile einzufügen, war leider nicht möglich, und so wurden einige bis zur nächsten Auflage zurückgestellt.

Neu hinzugekommen sind die Kapitel über Radioaktivität, welches die Herren Dr. W. Bothe und Prof. F. Paneth verfaßt haben, und über Röntgenanalyse fester Körper, das Herr Prof. R. Groß übernahm. Herr Prof. W. Gerlach schrieb die Abschnitte über Elektronenröhren und über Dielektrizitätskonstante. Von den alten Teilen bedurfte besonders die Optik einer volligen Neubearbeitung; diese hat Herr Prof. F. Weigert durchgeführt. Herr Prof. R. Luther hat das Einleitungskapitel Rechnen revidiert und auch für die nächstfolgenden Verbesserungen mitgeteilt. Die chemische Dynamik endlich übernahm Herr Prof. v. Halban an Stelle des dem Kriege zum Opfer gefallenen Herrn Prof. R. Marc. Die anderen Teile blieben für den Herausgeber.

Außer diesen Herren Mitarbeitern haben auch andere Fachgenossen das Buch mit Einzelmitteilungen und mit Durchsicht längerer Teile unterstützt. Namentlich hervorgehoben seien hier die Herren Prof. M. Bodenstein, Oberregierungsrat Dr. F. Auerbach und Prof. W. A. Roth, sowie nochmals Herr Prof. v. Halban.

Der Umfang konnte trotz aller Bemühungen nicht auf den der vorigen Auflage beschränkt bleiben; doch wird der Zuwachs an Neuem diesen Nachteil hoffentlich ausgleichen. Entbehrliche Teile wurden nach

Möglichkeit gestrichen, so das heute wohl nicht mehr erforderliche Kapitel „Anwendungen, Konstitutionsbestimmungen“, und weiter längere Literaturzitate, weil auf neuere, zusammenfassende Darstellungen verwiesen werden konnte. Auch bei den Zahlenangaben konnte meist so verfahren werden, da die vortreffliche Neubearbeitung der „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von Roth und Scheel als Quelle fast immer genügt.

Der „Anhang“ mit den im Leipziger Institut üblichen Übungen wurde beibehalten, da er den praktischen Unterricht wesentlich erleichtert. Geändert ist darin nur wenig, weil sich in mehr als zwanzigjähriger Unterrichtstätigkeit die Zweckmäßigkeit dieses von Hearn Luther ausgearbeiteten Kurses immer wieder erwiesen hat und er wohl auch in anderen Instituten — mit geringen Abweichungen — befolgt wird. Von der Hinzufügung einer Reihe kolloidchemischer Versuche, die früher in Aussicht genommen war, wurde abgesehen, nachdem das „Kolloidchemische Praktikum“ von Wo. Ostwald und P. Wolski erschienen war, welches im Leipziger Institute in dem von Herrn Ostwald geleiteten Spezialkurse benutzt wird.

Die äußeren Umstände, welche die Bearbeitungen erschwerten, zwangen auch dieses Mal zur Anfügung eines „Nachtrages“, in dem während des Umbruches notwendig gewordene Ergänzungen zusammengestellt wurden. In Zukunft wird dieser Notbehelf hoffentlich vermieden werden können. Äußere Umstände haben auch die Verwirklichung der Absicht unmöglich gemacht, bei Beschreibung der Methoden und Apparate nur eigene Erfahrung reden zu lassen, wichtige Neuerungen also selbst zu prüfen. Doch sei hier mit Dank einer Unterstützung gedacht, die im Interesse des Buches in der schwersten Zeit der Inflation von der Federacion Española de Sociedades Químicas in Madrid zugewendet wurde.

Die Akademische Verlagsgesellschaft ertrug die Verzögerung der Fertigstellung des Buches mit verständnisvoller Rücksicht und hat sich um die Ausstattung sehr bemüht. In dieser Hinsicht mußte viel getan werden, weil nicht nur eine erhebliche Anzahl Figuren neu hinzukam, sondern auch für sehr viele alte, deren Stöcke in den Kriegsjahren verloren gegangen waren, Ersatz geschaffen werden mußte.

Das Buch, wie es jetzt vorhegt, wird gewiß noch zu manchen Ausstellungen Veranlassung geben. Mitteilungen von Fehlern und Verbesserungsvorschläge werden darum sehr willkommen sein, desgleichen Überlassung von Separatabzügen solcher Abhandlungen, in welchen methodische Neuerungen enthalten sind. Die gleiche Bitte um Information

sei an die Hersteller wissenschaftlicher Instrumente gerichtet. Bezugsquellen für solche sind nur insoweit angeführt, als sie bekannt waren, wenn in dieser Hinsicht Lücken vorhanden sind, so ist diesem Nachteil durch direkte Benachrichtigung in Zukunft abzuhelpfen.

Bei dieser Gelegenheit sei — vielleicht unnötigerweise — noch betont, daß die hinter dem Text angefügten Inserate mit dem Inhalte des Buches nicht in Zusammenhang stehen.

So möge das „Hand- und Hilfsbuch“ nach fünfzehnjähriger Pause abermals versuchen, ein getreuer Helfer zu sein und sich zu den alten Freunden, die ihm seine Begründer Ostwald und Luther gewannen, neue zu erwerben.

Leipzig, August 1925.

Carl Drucker

Inhalt

Erstes Kapitel: Das Rechnen	Seite 1
<p>Allgemeines 1 Allgemeines über Scharfe und Richtigkeit, Definition, gegenseitige Anpassung der Genauigkeit, Gewicht, geltende Ziffern usw. 2. Mittelwert 4. Berechnung des Mittelwerts 5. Einzelbeobachtungen mit verschiedenem Gewicht 5. Mittelwert von Einzelbeobachtungen mit verschiedenem Gewicht 6. Streichung von Einzelresultaten 7. Protokollierung der Meßresultate 8. Einzelresultate mit „Gang“ 8. Zufällige „Fehler“ 8 Mittlerer Fehler. Wahrscheinlicher Fehler. Durchschnittlicher Fehler 9. Durchschnittlicher, mittlerer, wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes 10. Bedeutung des durchschnittlichen, mittleren, wahrscheinlichen Fehlers 10 Schärfe, Empfindlichkeit, Unterschiedsschwelle der Einzelmessung und Fehler 12. Häufung der Einzelmessungen 12. Fehler 0 13 Anzahl der gültigen Ziffern in einem numerischen Resultat 14. Zufällige und systematische (konstante) Fehler 15. Feststellung und Berücksichtigung der konstanten Fehler 16. Einfluß der Messungsfehler auf das Resultat. Allgemeines 17. Einfluß der Einzelfehler auf das Resultat Entwerfen eines Meßplanes 19. Einfluß der Meßfehler auf das Resultat. Spezielle Fälle 20. Einfluß zusammengesetzter Fehler auf das Resultat. Spezielle Fälle 21. Vereinigung mehrerer Einzelmittel 23. Annäherung an die Wahrheit und Aufwand an Arbeit 26. Vereinigung von Messungspaaren 26. Allgemeines über die Funktion φ 26. Graphische Interpolation. Allgemeines 27. Ausführung graphischer Interpolationen 29. Bestimmung unbekannter Konstanten auf graphischem Wege 32. Bestimmung unbekannter Konstanten durch Rechnung 37. Rechnerische Bestimmung der Konstanten. Lineare Abhängigkeit 38. Lineare Abhängigkeit, konstante Intervalle 39. Quadratische Abhängigkeit 39. Korrekturen 39. Benutzung der Korrekturen 42. Mehrfache Korrekturen 42 Regeln für das Zahlenrechnen 44. Angenähertes Rechnen 47. Rechenhilfsmittel 48. Logarithmischer Rechenschieber 49. Andere Ausführungsformen des logarithmischen Schiebers 50. Numerische Rechentafeln 51. Rechenmaschinen 51. Andere Rechenhilfsmittel 52</p>	
Zweites Kapitel: Längenmessung	53
<p>Allgemeines 53. Die Teilmaschine 54. Teilungen auf Glas 55. Das Ätzen in Glas 57. Photographische Herstellung 58. Prüfung der Teilmaschine 58. Andere Teilvorrichtungen 60. Willkürliche Einheit 61. Längenmessung. Maßstäbe 63 Übertragung auf mechanischem und</p>	

optischem Wege. Kathetometer 63. Die Ablesung 67. Feine Ablesung. Nonius und Mikroskop 69. Flächenmessungen 70. Volummessungen 72. Winkelmessungen 72.

Drittes Kapitel: Wägung 72

Die Wage 72. Die Wägung 75. Absolute Wägung 78. Auftrieb der Luft 79. Die Gewichte 81. Mikrowagen 86. Bestimmung der Masse mit der Wage 86.

Viertes Kapitel: Temperaturmessung 87

Temperaturskalen 87. Vergleich der verschiedenen Skalen 87. Meßapparate 88. Genauigkeit der Temperaturmessung 88. Quecksilberthermometer 89. Die „Nachwirkungserscheinungen“ 90. Korrektur für Glasausdehnung 93. Korrektur für Über- und Unterdruck 93. Der herausragende Faden 94. Der „tote“ Gang“ 95. Abdestillieren des Quecksilbers 96. Die Ablesung 96. Trägheit der Einstellung 96. Bestimmung einer Temperatur mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometers 97. Thermometrie mit nachfolgender Nullpunktbestimmung 99. Eispunktbestimmung 100. Eichung des Quecksilberthermometers 101. Vergleichung eines Thermometers mit einem Normalthermometer 101. Eichung mit Hilfe einer Reihe von Fixpunkten 102. Die Eichung eines Quecksilberthermometers durch Kalibrieren der Kapillare 103. Quecksilberthermometer für höhere Temperaturen 103. Die Bestimmung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen, sowie sehr kleiner Temperaturdifferenzen 104. Andere Flüssigkeitsthermometer 104. Luftthermometer 104. Dampfdruckthermometer 105.

Fünftes Kapitel: Thermostaten 106

Schmelztemperaturen 106. Siedetemperaturen 108. Thermostaten mit konstantem Temperaturgefälle (Wärmefluß) 112. Selbsttätige Temperaturregulierung 113. Verminderung der Temperaturschwankungen 113. Prinzip der automatischen Regulatoren 114. Der Reguliermechanismus 115. Gasheizung 116. Gasregulatoren 117. Dampfregulatoren 118. Flüssigkeitsregulatoren 119. Thermoregulatoren mit festen Körpern 120. Verwendung von Elektromagneten 122. Das Bad 124. Das Ruhrwerk 125. Kleine Motoren 127. Transmission 129. Heizung durch Flüssigkeitsströme 131. Thermostaten unter Zimmertemperatur 131. Tiefe Temperaturen 132. Elektrische Heizung 134. Elektrische Öfen 136. Automatische Regulierung 140. Gefäßmaterialien 141. Abschluß 142.

Sechstes Kapitel: Glasblasen und technische Hilfsarbeiten . 142

Allgemeines 142. Rohren schneiden 144. Erhitzen einer Röhre. Drehen 146. Rohren ausziehen 147. Rohren schließen 148. Kugeln blasen 148. Rohren zusammensetzen 149. T-Rohren 150. Röhren

biegen 151. Ränder umlegen 152. Arbeiten mit Quarzglas 152. Löcher in Glas 152. Platindrähte einschmelzen 153. Andere Glasmetallverbindungen 155. Platin schweißen und löten 155. Kitten 156. Herstellung von dünnen Metallüberzügen 158. Versilberung von Glas 159. Platinieren 160. Lackieren 161.

Siebentes Kapitel: Druckmessungen 162

Druckmaße 162. Manometer 162. Ablesen von Quecksilberhöhen 164. Vakuummanometer 167. Barometer 169. Höhere Drucke 170. Federmanometer 172. Kolbenmanometer 174. Glas- und Quarzfeder-
manometer 175. Kleine Drucke und Druckunterschiede 176. Absolutes Manometer 181. Stromungsmanometer 181.

Achtes Kapitel: Volum, Dichte, Wärmeausdehnung und Kompressibilität |. 183

Allgemeines 183. Volummessung 184. Reinigung des Quecksilbers 186. Geräte zur Volumbestimmung 189. Buretten 193. Geteilte Pipetten 198. Pipetten und Buretten für Lösungen leicht flüssiger Stoffe 198. Meßkolben und Zylinder 199. Dichte oder spezifisches Gewicht 199. Hydrostatische Methode 200. Pyknometer 200. Wägung von Glasgefäßen 203. Dichtebestimmung mit der Pipette 203. Hydrostatische Wage 204. Der versenkte Schwimmer 205. Feste Körper 206. Volumeter 209. Methode des Schwebens 209. Gase. Allgemeines über das spezifische Gewicht und Volum derselben 210. Bestimmung der Gasdichte 212. Arbeiten mit Gasen. Luftströme 213. Luftpumpen 218. Glashähne und Schliffe 223. Indirekte Gaswägung 227. Messung eines Gasvolums 227. Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten 229. Wärmeausdehnung von festen Stoffen 235. Bestimmung des Molarvolums von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt 235. Dichte von Flüssigkeit und Dampf in Koexistenz. (Orthobare Dichten) 236. Kompressibilität von Gasen 237. Kompressibilität von flüssigen und festen Stoffen 238. Die Druckbombe 239.

Neuntes Kapitel: Siedepunkt, Dampfdruck, Schmelzpunkt und kritische Größen 243

Dampfdruck, Siedepunkt 243. Statische Methode der Dampfdruckmessung 244. Indirekte statische Methoden 246. Dynamische Methode, Siedepunkt 246. Siedepunkte von Lösungen oder Gemengen 250. Siedeerleichterer 251. Druckmessung 252. Reduktion auf Normaldruck 253. Manostaten 253. Die Genauigkeit einer Siedepunktsbestimmung 254. Zur Bestimmung des Teildruckes der Bestandteile eines Gemenges 255. Vakuumdestillation 255. Schmelzpunkt und Gefrierpunkt 255. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von unreinen Stoffen

und Lösungen. Thermische Analyse 256. Druckeinfluß auf den Schmelzpunkt 257. Änderung des spezifischen Volums beim Schmelzen 259. Umwandlungstemperatur 260. Kritische Temperatur 261. Kritischer Druck 264. Kritisches Volum 267.

Zehntes Kapitel: Innere Reibung, Oberflächenspannung und Diffusion 207

Innere Reibung 267. Relative Reibung 268. Oberflächenspannung 271. Molare Oberflächenenergie. Assoziationsfaktor 278. Diffusion 279.

Elftes Kapitel: Löslichkeit 281

Allgemeines 281. Flüssigkeiten in Gasen 282. Feste Stoffe 285. Lösungen in Flüssigkeiten. Gase 286. Reine Gase 291. Gasentwickler 296. Trocknen 297. Die Herstellung gasfreier Flüssigkeiten 300. Chemische Methoden 302. Flüssigkeiten in Flüssigkeiten 304. Feste Stoffe in Flüssigkeiten 304. Bestimmung von Ionenkonzentrationen durch Löslichkeitsverminderung 312. Bestimmung der Lösungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit 312. Löslichkeitsbestimmungen von veränderlichen Stoffen 312. Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln 313

Zwölftes Kapitel: Molargewichtsbestimmungen 314

A. Gase und Dämpfe 314. Ausflußmethode 315. Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verdrängungsverfahren 316. Verfahren von Dumas 319. Verfahren von Gay-Lussac und Hofmann 320. Kalibrierung von Gasmeßröhren 322. B. Lösungen 323. Allgemeines 323. Methode der Gefrierpunktserniedrigung 324. Beckmannsches Thermometer 326. Herstellung der Lösungen 328. Impfstift 329. Mikroverfahren 330. Hygroskopische Lösungsmittel 331. Berechnung der Versuche 333. Die Genauigkeit 335. Ausfrieren fester Lösungen 336. Gefrierpunkte und Gefrierpunktserniedrigungen sehr konzentrierter Lösungen 336. Gefrierpunktserniedrigungen mit Lösungsmittelgemengen 336. Tiefe Temperaturen 336. Hohe Temperaturen 337. Genaueres Verfahren 337. Die Siedemethode 340. Ebullioskopie mit kleinen Mengen 347. Lösungsmittelgemenge 347. Lösungen flüchtiger Stoffe 347. Bestimmung der Siedepunkterhöhung durch die Dampfstrommethode 348. Methode der Dampfdruckerniedrigung 350.

Dreizehntes Kapitel: Kalorimetrische Arbeiten 353

Allgemeines 353. Genauigkeit kalorimetrischer Messungen 354. Kalorimeter 354. Die Wärmekapazität des Kalorimeters 357. Die Wärmeinheit 361. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung 362. Metallkalorimeter 371. Spezifische Wärme von festen und flüssigen Körpern 371. Spezifische Wärme von Gasen 380. Schmelzwärme

381 Indirekte Bestimmung der Schmelzwärme 382. Verdampfungswärme 382. Indirekte Bestimmung der Verdampfungswärme 385. Verdampfungswärme von Gemischen 386. Lösungswärme 386 Kalorimeter mit Reaktionskammer 387. Reaktionen in verdünnten Lösungen 387. Verbrennungswärme 390 Das Eiskalorimeter 393 Dampfkalorimeter 398. Ausdehnungskalorimeter 398.

Vierzehntes Kapitel: Elektrische Messungen. Allgemeines. Technisches 399

Elektrische Größen und Einheiten 399 Stromquellen 402 Successivschlüssel 411. Ventilzellen und Gleichrichter 412. Galvanometer 413. Direkt zeigende Strom- und Spannungsmesser 422. Ampere-manometer 423 Das Thomsonsche Quadiantelektrometer 423 Isolation 424 Kapillarelektrometer 424 Wattmeter 428 Registrierende Instrumente 429. Stromverzweigungen 429 Die Wheatstonesche Brücke 430. Meßdraht 432 Kalibrieren eines Meßdrahtes mittels eines Rheostaten 436. Kalibrierung mit einem unbekannten und einem variablen Widerstande 437 Kalibrierung eines Meßdrahtes nach der Methode von Strouhal und Barus 437 Widerstandssätze 440. Kalibrierung eines Widerstandssatzes 441 Herstellung von Widerständen 441 Regulierwiderstände für stärkere Ströme 446 Widerstandsdrähte 447. Relais 448 Periodisch-automatische Schaltung 451. Loten 452.

Fünfzehntes Kapitel: Elektromotorische Kraft 454

Das Cadmiumnormalelement 454 Andere Normalelemente 458. Messung elektromotorischer Kräfte Direktes Verfahren 459. Messung elektromotorischer Kräfte nach dem Kompensationsverfahren 461 Allgemeines über Potentialunterschiede 467. Metallelektroden 470 Elektroden aus oxydablen Metallen 473 Elektroden zweiter und dritter Art 475 Unangreifbare Elektroden 475 Andere Elektrodenstoffe 478 Die Chinhydronelektrode 479 Der Wasserstoffexponent 480 Kalomelnormalelektrode 481 Andere Bezugs Elektroden 483. Berechnung der E. K. von Einzelelektroden durch Vergleich mit der Normalelektrode 485. Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschiedener Lösungen 487. Bestimmung der Verdünnungs- und Überführungsarbeit eines Elektrolyten 490 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und der Abnahme der freien Energie einer Reaktion 491. Bestimmung des stromliefernden Vorganges 492. Bestimmung von Konzentrationen 492. Löslichkeitsbestimmung 493. Verwendung des Elektrometers als Indikator bei der Titrieranalyse 494. Stromspannungskurve 494. Elektrochemische Präparate 498. Elektrometrische Bestimmung von Stromstärke und Widerstand. Eichung von Stromresp. Spannungsmessern und Galvanometern 498.

Sechzehntes Kapitel: Leitfähigkeit der Elektrolyte . . . 501

Allgemeines 501. Die Genauigkeit 514. Messungen mit Gleichstrom 515. Bestimmung der molaren Leitfähigkeit 516. Tabelle 518. Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante 521. Bestimmung des Grenzwertes der molaren Leitfähigkeit 524. Tabelle über $\frac{a^2}{1-a}$ 527.

Reines Wasser 532. Bestimmung der Basizität von Säuren aus der Leitfähigkeit 536. Die Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium 537. Hydrolyse 538. Leitfähigkeitsmessungen als analytisches Hilfsmittel 539. Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Salze durch Leitfähigkeitsbestimmungen 539. Titration von Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsbestimmung 539. Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen 540. Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzen 540. Leitfähigkeitsmessung bei hohen Temperaturen und Drucken 540. Leitfähigkeit fester Elektrolyte 540. Die Bestimmung des Widerstandes von Elementen und Elektrolysezellen 541. Die Verwendung von Elektronenröhren für physikalisch-chemische Messungen 541. A. Kurze Angaben über Bau und Wesen der Röhren und ihre Verstärkungswirkung 542. Prinzipielle Schaltung für die Schwingungserzeugung mit der Röhre („Sender“) 545. Prinzipielle Schaltung für den Schwingungsnachweis mit der Röhre („Empfänger“) 547. Widerstandsmessung von Elektrolyten mit Röhrenverstärker 547. Gleichrichtung schwacher Wechselströme zur galvanometrischen Messung derselben (Wechselstromelektrometer) 548. Gleichstromverstärkung (Röhrenelektrometer, Rohrengalvanometer) 550. Die Röhren als Schwingungserzeuger 551. Schwebungsmethode 552. Erzeugung hörbarer Frequenzen mit dem Röhrensender 554. Nernstsche Brückenmethode mit Rohrensender 555. Messungen mit ungedämpften Schwingungen sehr hoher Frequenz 555. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von Lösungen 557. Dielektrizitätskonstante 557. Serien- und Parallelschaltung von Kondensatoren 557. Kondensatoren variabler Kapazität 558. Flüssigkeiten 559. Einfachste Brückenordnung 559. Nernstsche Brückenmethode 560. Wellenmethode 561. Feste Körper 563.

Siebzehntes Kapitel: Elektrizitätsmenge und Überföhrungszahl 563

Gewichtsvoltameter 564. Volumvoltameter 568. Titrationsvoltameter 568. Hittorffsche Überföhrungszahl 570. Die Berechnung der Versuche 573. Bestimmung der Wanderungseinrichtung 575. Abhängigkeit der Überföhrungszahl von Temperatur und Konzentration 576. Ermittlung der Überföhrungszahl auf elektrometrischem Wege 577. „Direkte“ Bestimmung der Überföhrungszahl 577. Überföhrung in festen Elektrolyten, Schmelzflüssen und nichtwässrigen Lösungen 578. Elektrochemische Äquivalente 578.

Achtzehntes Kapitel: Elektrische Temperaturmessung . . .	579
Widerstandsthermometer 579. Formen des Widerstandsthermometers 583. Eichung von Widerstandsthermometern 584. Thermoelemente 586.	
Neunzehntes Kapitel: Chemische Dynamik	591
Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Reaktionsgeschwindigkeiten in homogenen System 591. Gasreaktionen 593. Flüssige Systeme 593. Maßanalytisches Verfahren 595. Gefäße zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs 598. Beispiel 601. Beispiel 603. Beispiel 605. Bestimmung der Ordnung des Reaktionsverlaufes 607. Inhomogene Systeme 609. Die Untersuchung homogener Gleichgewichte 610	
Zwanzigstes Kapitel: Röntgenstrahlenaufnahmen an festen Körpern	615
I. Deutliche Kristalle mit anderweitig meßbaren kristallographischen Konstanten 615. II. Kleinkörnige Kristallpulver und andere kleinkristalline Aggregate 635	
Einundzwanzigstes Kapitel: Messungen auf dem Gebiete der Radioaktivität	643
I. Meßtechnisches 643. Meßmethoden 643. Das Blattelektrometer 643. Allgemeines über elektroskopische Messungen 647. Kalibrierung der Skala 648. α -Strahlenmessungen 649. β -Strahlenmessungen 649. γ -Strahlenmessungen 650. Folien und Absorptionsmaterialien 650. Emanationsmessungen 651. II. Mengenberechnung 652. Allgemeines über Mengenbezeichnung und -berechnung von Radioelementen 652. Freier Abfall 653. Anstieg aus einer langlebigen Muttersubstanz 654. Fall zweier konsekutiver Elemente mit vergleichbaren Zerfallsgeschwindigkeiten 655. Mehr als zwei Elemente 657. Indirekte Messung 657. III. Radioaktive Präparate 657. Vorsichtsmaßregeln 657. Radium, Mesothor und Radiothor 658. Radium-Emanation 659. Radium B + C 660. Radium D 661. Radium E 663. Radium F (Polonium) 663. Thorium X 664. Thorium B + C 664. Aktinium B + C 665. Aktinium C' 665. Uran X ₁ 665. Überführung von Radioelementen in gasförmige chemische Verbindungen 666. IV. Anwendungen radioaktiver Methoden auf physikalisch-chemische Probleme 666. Empfindlichkeit der elektroskopischen Mengenbestimmung 666. Radioaktive Indikatoren 666. a) Nachweis der Existenz von Wismutwasserstoff 668. b) Löslichkeitsbestimmungen an sehr schwerlöslichen Salzen 669. Ionenaustausch 669. Weitere Anwendungen radioaktiver Indikatoren 670.	

Zweiundzwanzigstes Kapitel: Optische Messungen . . 670

Allgemeines über optische Instrumente und ihre Behandlung 670. Fernrohr, Eintritts- und Austrittspupille 673. Lupe 675. Photographisches Objektiv 676. Kondensor 676. Bei zusammengesetzten Instrumenten 677. Strichmarken 677. Mikroskop 678. Lage der Blenden, Filter usw. 679. Sammlung optischer Einzelteile 679. Ables- und Meßinstrumente 680. Lichtquellen 682. Normallampen 683. Beleuchtungslampen 684. Kohlenbogen 684. Wolfram-Bogenlampe 684. Lichtquellen mit diskontinuierlichem Spektrum 685. Vakuumlichtbogen 686. Eisenbogenlampe 689. Funken 689. Lichtfilter und Strahlenfilter 691. Filtergefäße 691. Farbstoffe für Filterzwecke 694. Trockenfilter 694. Goldbergkeile 695. Ultraviolettfilter 696. Rotfilter 696. Universalfilter 696. Photographische Operationen 696. Photographische Photometrie 698. Spektroskopie 700. Beleuchtung der Spektralapparate 700. Monochromatoren 702. Spektroskopische Beobachtungen im Ultraviolett 703. Spektrographen 703. Wellenlängenskala 704. Erzeugung der Spektren 705. Photometrie 706. Objektive Photometrie 710. Mikrophotometer 711. Fluorometrie 712. Heterochrome Photometrie 712. Pyrometrie 712. Spektralphotometrie 713. Das [Lambert-Beersche Absorptionsgesetz 714. Photometrische Genauigkeit 715. Polarisationspektralphotometer nach König und Martens 716. Ultraviolett 717. Keilphotometrie 717. Hartley-Baly-Methode 718. Quantitative photographische Spektralphotographie 720. Thermoelektrische und lichtelektrische Spektralphotometrie 723. Messungen im reflektierten Licht 724. Kolorimetrie 724. Nephelometrie 728. Farbenmessung 729. Ostwaldsches System der Farbenmessung 729. Arten der Farben 730. Energiemessungen 731. Indirekte Energiebestimmungen 732. Energieschätzungen 733. Photochemische Messungen 734. Einsteinsches Gesetz 735. Bestrahlungsgefäße 736. Belichtung 736. Temperatureinfluß 737. Photochemische Reaktionen in Gasen 737. Lichtempfindliche Reaktionen in flüssigen Systemen 738. Lichtreaktionen in festen Systemen 738. Aktinometerreaktion 739. Photogalvanische Erscheinungen 739. Mikroskopie 739. Beleuchtung 740. Ultramikroskopie 741. Vertikalilluminator 741. Objektive und Okulare 742. Mikrophotographische Aufnahmen 743. Heizmikroskop 743. Polarisationsmikroskop 743. Stabchendoppelbrechung 744. Die Stärke und der Charakter der Doppelbrechung 745. Elektrische Doppelbrechung (Kerr-Effekt) 745. Bestimmung des Brechungsexponenten 745. Das Refraktometer von Pulfrich 745. Neukonstruktion 749. Refraktometer 750. Eintauchrefraktometer 751. Berechnung der Resultate 751. Gesamtdispersion 752. Interferometer 752. Drehung der Polarisationssebene 754. Halbschatten-Polarisationsapparate 755. Saccharimeter 759. Die Polarisationsröhren 759. Analyse von polarisiertem Licht 760. Dichroismus 761. Opaleszenz und Lumineszenzerscheinungen 761. Phosphoreszenzerscheinungen 763. Chemilumineszenz 763

Anhang: I. Verzeichnis der im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig abgehaltenen Übungen

1. Molargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung	764
2. Molargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung	765
3. Kalorimetrie	766
4. Optische Messungen	766
5. Überführungszahl	767
6. Elektromotorische Kraft	768
7. Leitfähigkeit von Elektrolyten	771
8. Reaktionsgeschwindigkeit	773

II. Vergleichstabellen

Energiemaße	773
Gaskonstante	774
Thermodynamische Symbole	774

Nachtrag	775
--------------------	-----

Namenverzeichnis	777
----------------------------	-----

Sachregister	795
------------------------	-----

Erstes Kapitel

Das Rechnen

Allgemeines. Alle messenden Beobachtungen sind mit entsprechenden Rechnungen nach zwei Richtungen verbunden, indem solche der anzustellenden Beobachtung einerseits vorausgehen, andererseits der angestellten Beobachtung nachfolgen. Der Zweck beider ist ganz verschieden: die vor auszuschickende Rechnung soll Anhaltspunkte für die Einrichtung und Verknüpfung der Messungen liefern und den Plan der Untersuchung so feststellen, daß die angestrebte, oder die größtmögliche Genauigkeit des Ergebnisses mit einem Minimum an Zeit und Arbeitsaufwand erreicht wird; die nachfolgenden Rechnungen entstehen daraus, daß die Ablesung am Meßinstrument im allgemeinen das gewünschte zahlenmäßige Ergebnis nicht unmittelbar liefert, sondern nur eine Funktion desselben. Erst durch Einführen des beobachteten Wertes in eine Gleichung, welche außerdem noch einige weitere Zahlenfaktoren zu enthalten pflegt, gelangt man zu dem gesuchten Werte; in vielen Fällen sind sogar mehrere derartige Stufen zurückzulegen. Die Rechnungen nach der Beobachtung oder die Reduktion ist also wesentlich ein numerisches Auflösen von Gleichungen, das aber dadurch gekennzeichnet ist, daß fast immer die Zahl der Gleichungen größer ist als die Zahl der Unbekannten. Es sind also besondere mathematische Überlegungen erforderlich, um den wahrscheinlichsten Wert des Ergebnisses zu finden. In zweiter Linie muß die technisch zweckmäßigste Durchführung der Rechnungen überlegt werden.

Die einleitenden und nachfolgenden Rechnungen greifen vielfach ineinander, denn die nachfolgende Berechnung von Versuchen oder in der Literatur angegebenen Zahlen dient als Material für die einleitenden Rechnungen der weiteren Versuche. Eine gesonderte Besprechung erscheint daher nicht tunlich. Wohl aber ist es zweckmäßig an der Hand von Beispielen, die sich leicht verallgemeinern lassen, zunächst noch einige allgemeine Begriffe zu besprechen und Regeln anzugeben, deren Sachgemäßheit jedem einleuchten wird, der mit Überlegung quantitativ gearbeitet hat. Die quantitative Formulierung dieser Regeln wird dann später eingehender erläutert werden. Die sachgemäße Anwendung der qualitativen Regeln genügt indes schon häufig, um grobe Selbsttäuschungen und unnützen Zeitaufwand zu vermeiden.

Allgemeines über Schärfe und Richtigkeit, Definition, gegenseitige Anpassung der Genauigkeit, Gewicht, geltende Ziffern usw. 1. Ergeben mehrere Titrationen einer Lösung sehr gut übereinstimmende Zahlen, so braucht der Gehalt der Lösung deshalb noch keineswegs richtig bestimmt zu sein. Ein Fehler im angenommenen Titer der Urlosung würde sämtliche Resultate fälschen. Die Schärfe oder Präzision eines Resultats oder einer Methode stehen in keinerlei Beziehung zu der Richtigkeit. Den Unterschied zwischen Schärfe (Präzision) und Richtigkeit¹⁾ sollte der Anfänger sich möglichst gut einprägen. Auf unserem Gebiet handelt es sich noch häufig um das Eindringen in neue Probleme. Eine noch so weitgetriebene Präzision hat gerade hier einen viel geringeren Wert als der Nachweis, daß das Resultat, wenn auch nur angenähert, richtig ist, das heißt, daß es keine „systematischen“ Fehler enthält.

2. Es wird wohl kaum jemand einfallen, metallisches Natrium in einem offenen Gefäß auf 0,1 mg genau abzuwiegen zu wollen. Ebenso würde es eine unnütze Zeitverschwendung bedeuten, wollte man eine Eigenschaft des Wassers — etwa seine elektrische Leitfähigkeit — an einem beliebigen zufälligen Präparat unbekannter Herkunft mit einem großen Aufwand an experimentellen Hilfsmitteln und Sorgfalt genau zu ermitteln suchen. In beiden Fällen ist das zu messende Objekt viel zu unbestimmt oder zu wenig „definiert“ im Vergleich zu der angestrebten Genauigkeit und der aufgewendeten Mühe.

Auf unserem Gebiet haben wir es stets mit mehr oder minder veränderlichen Objekten zu tun. Die Frage nach der „Definition“ des zu messenden Objektes ist daher von allergrößter Wichtigkeit, da das, was wir mit ein und demselben Namen bezeichnen, keineswegs im strengen Sinne des Wortes ein und dasselbe Ding ist.

3. Umgekehrt wird es wieder eine Zeitverschwendung bedeuten, wenn man die Titerstellung einer Lösung mittels sehr genau eingestellter Urlosungen und mit großer Sorgfalt vornimmt, sich hierbei aber ungeeichter Pipetten und Buretten bedient.

4. Hier, wie in allen ähnlichen Fällen, wird man also, um unnütze Arbeitsvergeudung zu vermeiden und allgemeingültige Resultate zu erhalten, bestrebt sein müssen, die Definition des Objektes, die Empfindlichkeit der Methode und die angestrebte Genauigkeit in ein richtiges Verhältnis zu bringen.

5. Entsprechend dieser Forderung ist es durchaus zulässig, die Empfindlichkeit der Methode und die Definition des Objektes herabzusetzen, wenn die gewünschte „Genauigkeit“ klein ist. Handelt es sich z. B. um die nur

¹⁾ Der Ausdruck Genauigkeit wird in beiderlei Sinn gebraucht.

auf 1 % angestrebte angenäherte Inhaltsbestimmung einer Flasche, so kann ruhig gewöhnliches Leitungswasser und eine Tarierwage benutzt werden.

Manchmal, speziell bei der Messung zeitlich veränderlicher Objekte, wird sogar durch Herabsetzen der Empfindlichkeit der Methode eine Erhöhung der Definition erreicht. So wird man sich bei der Titration rasch veränderlicher Lösungen mit Vorteil rasch ablaufender Pipetten bedienen, die zwar keine so genauen Volumabmessungen zulassen, wie langsam ablaufende, wohl aber den Fehler herabdrücken, der durch die Veränderung während des Pipettierens entsteht.

6. Ihre Definition des Objektes und Schärfe der Methode in richtigem Verhältnis stehen sollen, so sollen es auch die einzelnen Messungen, die in ihrer Gesamtheit das gesuchte Resultat ergeben.

So ist es als eine Zeitverschwendung anzusehen, wenn der Anfänger, um eine Salzlösung von bekanntem Gehalt herzustellen, auf derselben feinen Wage neben der erforderlichen Salzmenge von beispielsweise 1 g auch die Wassermenge von 100 g abwägt und sich dabei befleißigt, dieselbe Genauigkeit von etwa 0,2 mg einzuhalten. Denn die Definition einer solchen Wassermenge, welche in offenen Gefäßen gehandhabt, umgegossen usw. werden muß, ist wegen der dabei auftretenden Verdunstung um mehrere Milligramm unsicher.

Ferner aber bedingt ein Fehler von 0,2 mg im Gewicht des Salzes einen ebenso großen Fehler im Gehalt, wie eine hundertmal so große Abweichung im Gewicht des Wassers, also 20 mg. Folglich ist es beim Abwägen des Wassers überhaupt unnutz, eine größere Genauigkeit als etwa 5 oder 10 mg anzustreben.

7. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn mehrere Messungen derselben Größe zu einem wahrscheinlichen Mittelwert vereinigt werden sollen. Es sei z. B. der Schmelzpunkt eines Stoffes an einem sorgfältig gereinigten Präparat mittels geeichter Thermometer mit großer Sorgfalt im Mittel mehrerer Versuche zu $80,0^{\circ}$ bestimmt worden. Das andere Mal sei der Schmelzpunkt nominell desselben Stoffes gelegentlich an einem kauflichen Präparat mit einem ungeeichten Thermometer $= 76^{\circ}$ gefunden worden. Es leuchtet ein, daß man als wahrscheinlichsten Mittelwert nicht etwa das arithmetische Mittel 78° nehmen darf, sondern einen Wert, der viel näher an 80° liegt. Man legt mit anderen Worten der ersten sorgfältig gemessenen Zahl eine weit größere Bedeutung, ein größeres „Gewicht“ bei.

8. Bei der Einstellung einer Natronlauge mit $\frac{1}{2} n$ HCl sei gefunden worden, daß $10,00 \text{ ccm } \frac{1}{2} n \text{ HCl} \div 12,11 \text{ ccm NaOH}^1)$.

¹⁾ Das Zeichen \div bedeutet „entspricht“ oder „ist äquivalent“.

Der Titer der Natronlauge ist dann nicht zu schreiben: 0,8257638 *n*, sondern höchstens 0,8258 *n*. Denn bei der Ablesung der Burette sind bereits die Hundertstel $\text{ccm} = 1 \text{ ‰}$ unsicher. Der Titer kann also ebenfalls nur auf etwa 1 ‰ sicher sein, und das Ausrechnen und Niederschreiben der weiteren Zahlen bedeutet eine unnutze Zeit- und Papierverschwendung und täuscht eine große Sorgfalt vor. Der Anfänger sündigt sehr häufig gegen diese Regel.

Mittelwert. Im allgemeinen wird man jedes zu beobachtende Ding mehrmals messen, teils um sich gegen zufällige grobe Irrtümer beim Ablesen und Aufzeichnen zu schützen, teils um die Genauigkeit der Meßmethode kennen zu lernen.

Wird nämlich „ein und dieselbe Größe“ oder richtiger eine Größe, „die wir mit ein und demselben Namen bezeichnen“, wiederholt unter möglichst ähnlichen Bedingungen gemessen, so werden die einzelnen Meßergebnisse trotzdem im allgemeinen nicht streng identisch sein.

Man bezeichnet diese Erscheinung als „Streuung“ der Einzelmessungen und sagt, „die Einzelmessungen“ seien mit einer „Streuung“ oder einem „Fehler“ behaftet. Letzterer Ausdruck hat sich weitgehend eingebürgert, kann aber zu gedanklichen Mißverständnissen Veranlassung geben und ist daher der weniger zweckmäßige.

Beispiel: Die zu messende Größe sei benannt: „Das Gewicht in Gramm von 10 ccm destillierten Wassers.“

Wir nehmen eine von uns als richtig angenommene 10 ccm-Pipette, pipettieren mit derselben 10 ccm aus einem Wasservorrat in ein gewogenes Stopselglas und wagen wieder.

Die Gewichte der einzelnen Pipettierungen in g seien: 9,9656; 9,9628; 9,9832; 9,9684; 9,9782; 9,9758; 9,9699; 9,9738; 9,9570; 9,9774.

Die Unterschiede der einzelnen Messungen zeigen, daß einerseits die Instrumente resp. Operationen nicht vollkommen sind, daß andererseits eine Reihe von mitbestimmenden Faktoren teils objektiver, teils subjektiver Art vom Beobachter teils absichtlich, teils unbeabsichtigt unberücksichtigt gelassen sind.

In dem obigen Beispiel können die verschiedene Menge des adharierenden Wassers, ungleiche Temperatur des Wassers oder der Wagebalken (objektive Einflüsse), verschiedene Stellung des Auges zu der Pipette-Marke oder Wage-Zunge, Schreib- oder Zählfehler (subjektive Einflüsse) mitbestimmend für die Verschiedenheit der einzelnen niedergeschriebenen Zahlen sein.

Da alle diese Einflüsse im allgemeinen¹⁾ das Resultat ebensogut in dem einen wie in dem anderen Sinne beeinflussen können, so wird man keiner Messung einen Vorzug vor der anderen beilegen: man wird jeder Einzelmessung das gleiche „Gewicht“ erteilen. Der Mittelwert, d. h. das arithmetische Mittel der Einzelzahlen, wird das vorläufig wahrscheinlichste Ergebnis der Versuchsreihe sein.

Berechnung des Mittelwertes. Aus n wiederholten Messungen $a_1, a_2, a_3 \dots$ derselben Größe ergibt sich als wahrscheinlichster Mittelwert A das arithmetische Mittel

$$A = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{n} = \frac{\Sigma a}{n}.$$

Beim Ausrechnen ist es unzweckmäßig, die ganzen Werte der a zu addieren; man addiert vielmehr nur die Abweichungen der a von einer nahe gelegenen runden Zahl, nimmt von diesen das Mittel und fugt es jener runden Zahl hinzu. Man zerlegt mit anderen Worten jedes a_n in einen konstanten Wert A_0 plus einem kleinen Zusatz $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$, so daß $a_1 = A_0 + a_1$, $a_2 = A_0 + a_2$ ist usw., woraus sich unmittelbar $A = A_0 + \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$ ergibt. Häufig wird man, um Nullen zu vermeiden, die a in einer kleineren Einheit ausdrücken.

In unserem Beispiel wurden wir von sämtlichen Zahlen den Wert $A_0 = 9,9600$ g abziehen und den Rest etwa in Milligrammen ausdrücken.

Es ist dann

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma a}{n} &= \frac{5,6 + 2,8 + 23,2 + 8,4 + 18,2 + 15,8 + 9,9 + 13,8 - 3,0 + 17,4}{10} \text{ mg} \\ &= \frac{112,1}{10} \text{ mg} = 11,2 \text{ mg}. \end{aligned}$$

$$\text{Mittelwert} = A = A_0 + \frac{\Sigma a}{n} = 9,9600 \text{ g} + 11,2 \text{ mg} = 9,9712 \text{ g}.$$

Dieses Mittelziehen soll an den unmittelbaren Messungsergebnissen vorgenommen werden und nicht an etwa aus ihnen berechneten Funktionen. Wird z. B. der Ablenkungswinkel einer Tangentenbussole wiederholt gemessen, so hat man nicht etwa von jeder Ablesung die Tangente aufzusuchen und diese Werte zu einem Mittel zu vereinigen, sondern man muß dies an den unmittelbaren Ablesungen ausführen und zu dem Mittelwerte des Winkels die Tangente suchen. Dies ist nicht nur das bequemere, sondern auch das theoretisch richtigere Verfahren.

Einzelbeobachtungen mit verschiedenem Gewicht. Gerade in dem uns interessierenden Gebiet der physikalisch-chemischen Messungen

¹⁾ Über Ausnahmen s. w. u.

kommt es häufig vor, daß der eigentlichen Messung Operationen vorangehen, die eine gewisse Geschicklichkeit voraussetzen (z. B. Gasanalyse, Verbrennungsanalyse). Man wird deshalb schon vor der eigentlichen Messung mit einer gewissen Schätzung die relative Zuverlässigkeit der einzelnen Meßergebnisse angeben können.

Beim Mittelwertnehmen derartiger verschiedenwertiger Beobachtungen müssen die zuverlässigeren Beobachtungen einen größeren Einfluß auf das Mittel haben, als die vermutlich weniger zuverlässigen.

Ebenso kommt es häufig vor, daß die verschiedenen unkontrollierbaren oder unberücksichtigten Einflüsse das Meßresultat vorzugsweise in einem Sinne beeinflussen. Dies gilt z. B. für die Schmelzpunktbestimmung zersetzlicher Stoffe, oder für die Dichtebestimmung von aus Wasser umkristallisierten Salzen. Im ersteren Fall sind zu hohe Schmelzpunkte viel unwahrscheinlicher als zu tiefe, im zweiten Fall zu große Dichten viel unwahrscheinlicher als zu geringe. Auch in derartigen Fällen wird man, falls dieser Einfluß bekannt ist¹⁾, nicht allen Einzelmessungen das gleiche Gewicht erteilen, sondern die höchsten Schmelzpunkte resp. die größten Dichten als die zuverlässigeren ansehen.

Mittelwert von Einzelbeobachtungen mit verschiedenem Gewicht.

Die Maßzahl der Zuverlässigkeit — das „Gewicht“ — soll angeben, wieviel Einzelversuchen man die betreffende Messung gleichwertig halt. Sind deshalb p_1, p_2, p_3 usw. die Gewichte der Einzelversuche $a_1, a_2, a_3 \dots$, so ist das Mittel

$$A = \frac{a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots}$$

Beispiel. Der Schmelzpunkt einer organischen Substanz sei wiederholt bestimmt worden, wobei aber bei drei Versuchen eine mehr oder minder starke Zersetzung zu bemerken war.

Die Gewichte, die man den Versuchen schätzungsweise beilegt, sowie die Art der Berechnung geht aus folgendem Schema hervor.

SmP-a	Gewicht p	Grund	a. p
240,0 ^o	1	Normal	240,0
240,5 ^o	1	Normal	240,5
239,8 ^o	1	Normal	239,8
236,6 ^o	1/4	Schwache Zersetzung	59,2
237,8 ^o	1/4	Schwache Zersetzung	59,4
235,0 ^o	0	Starke Zersetzung	0
$\Sigma p = 3,5$			$\Sigma ap = 838,9$
Mittelwert $= A = \frac{\Sigma ap}{\Sigma p} = 239,7^{\circ}$.			

¹⁾ Notigenfalls überzeuge man sich durch absichtliche Übertreibung der Fehlerquelle von der Größe ihres Einflusses

Statt wie im obigen Beispiel die Gewichte der weniger zuverlässigen Messungen in Bruchteilen der zuverlässigsten Messung ($p = 1$) anzugeben, kann man natürlich auch, um ganze Zahlen zu erhalten, dem Normalversuch den Wert 4 beilegen. $\sum p$ und $\sum ap$ würden dann viermal so groß werden, dagegen ihr Quotient — der Mittelwert — unverändert bleiben.

Man kann endlich auch das Seite 5 beschriebene Verfahren anwenden und zunächst von allen Einzelzahlen einen runden Betrag abziehen.

Bei der zahlenmäßigen Einschätzung der Zuverlässigkeit der Einzelmessungen ist nur scheinbar der Willkür Tür und Tor geöffnet, denn diese Einschätzung beruht auf gewissen eigenen und fremden (der Literatur entnommenen) Beobachtungen. Daher wird dies Verfahren besonders in den Händen eines erfahrenen und gewissenhaften Experimentators bessere Resultate ergeben, als das kritiklose Mittelnehmen aus ganz verschiedenwertigen Zahlen.

Wenn man beim Mittelnehmen nach bester Überzeugung glaubt den Einzelbeobachtungen ein verschiedenes Gewicht beilegen zu sollen, so darf man nicht versäumen, dies unter Angabe der Gründe im Laboratoriumstagebuch, sowie in einer etwaigen Veröffentlichung ausdrücklich anzugeben.

Streichung von Einzelresultaten. Wenn keine anderen Gründe vorliegen, ist es nicht statthaft, beim Mittelnehmen eine oder mehrere Messungen willkürlich unberücksichtigt zu lassen, oder ihnen ein geringeres Gewicht beizulegen, nur weil sie von dem arithmetischen Mittel aller (oder der übrigen) oder von dem erwarteten Wert zu stark abweichen. Wohl aber wird man nach obigem hierzu berechtigt sein, wenn man eine bestimmte Messung aus irgendwelchen anderweitigen Gründen als weniger zuverlässig ansieht.

Um sicher zu gehen, wird man in derartigen Fällen die ganze Messungsreihe verwerfen und eine ganz neue anstellen.

Keine von diesen Regeln kann als bindend gelten. In der Praxis wird immer der gesunde Menschenverstand über die Zulässigkeit des einen oder anderen Verfahrens entscheiden. Wenn etwa in dem Beispiel Seite 4 eines der angeschriebenen Resultate 9,4720 g wäre, so könnte man mit nahezu vollständiger Gewißheit annehmen, daß es sich um einen Fehler beim Abzählen der Gewichte oder beim Niederschreiben handelt. Die Nichtberücksichtigung dieser Zahl beim Mittelnehmen erscheint dann berechtigt.

Protokollierung der Meßresultate. Jede nach „Gefühl“ vorgenommene Streichung oder Änderung eines Meßresultates muß im Laboratoriumstagebuch oder in einer etwaigen Veröffentlichung ausdrücklich vermerkt werden. Die Originalzahl selbst soll weder geändert noch gestrichen werden.

Der Anfänger gewöhne sich überhaupt an den Gedanken, daß nur die unmittelbar am Apparat abgelesenen Zahlen oder sonstigen unmittelbaren Bemerkungen von wirklich dokumentarischem Wert sind. Jede Reinschrift, Korrektur, Streichung, Umrechnung läßt sich nachträglich jederzeit an den Originalzahlen vornehmen, nicht aber umgekehrt. Die Originalzahlen sind daher strenggenommen unersetzlich.

Dementsprechend sollen im Laboratoriumstagebuch die Originalzahlen örtlich streng von den sonstigen Schreibresultaten geschieden sein. Entweder wird man für die Originalzahlen und -bemerkungen die rechte Seite des aufgeschlagenen Laboratoriumstagebuches vorbehalten, und alle weiteren Bemerkungen und Rechnungen auf der linken niederschreiben. Oder man verwendet von vornherein für Originalzahlen und -bemerkungen ein besonderes Heft, in welches nichts anderes hineinkommt.

Einzelresultate mit „Gang“. Wenn das zu messende Objekt zeitliche Veränderungen erleidet, also in dieser Hinsicht mangelhaft definiert ist (was auf unserem Gebiet recht häufig der Fall sein wird), so zeigen aufeinanderfolgende Messungen nicht unregelmäßige Schwankungen um einen Mittelwert, sondern eine einsinnige Zu- oder Abnahme — einen „Gang“.

In derartigen Fällen hat das Mittelnehmen natürlich keinen Sinn. Man wird vielmehr neben dem jeweiligen gemessenen Wert auch die zugehörige Zeit zu vermerken haben und erhält eine Reihe von „Messungspaaren“, über deren Vereinigung weiter unten gesprochen werden wird.

Zufällige „Fehler“. Wenn die Einzelmessungen weder einen Gang zeigen noch verschiedenes Gewicht haben, ist, wie schon erwähnt, das arithmetische Mittel der wahrscheinlichste Wert des allgemeinen Ergebnisses aller Einzelmessungen.

Die Unterschiede der Einzelmessungen und des Mittels werden „Streuung“ oder „zufällige Fehler“, oder kurzweg „Fehler“ „der Einzelmessungen“ oder der „Einzelbeobachtungen“ genannt. Ihre algebraische Summe ist $= 0$, als Ausdruck dafür, daß positive und negative Abweichungen gleich wahrscheinlich sind und daß große Fehler seltener sind als kleine.

Im Beispiel Seite 4 und 5 betragen die Fehler in mg: $-5,6; -8,4; +12,0; -2,8; +7,0; +4,6; -1,3; +2,6; -14,2; +6,2$.

Mittlerer Fehler. Wahrscheinlicher Fehler. Durchschnittlicher Fehler. Die zufälligen Fehler der Einzelmessungen sind ein Ausdruck für das Vorhandensein der Seite 4 erwähnten Einflüsse, die von uns teils bewußt, teils unbewußt unterschätzt oder außer acht gelassen werden. Wenn eine genügende Anzahl von Einzelbeobachtungen vorliegt, nicht unter 5, am besten nicht unter 10, so gibt der Anblick der Einzelfehler eine Vorstellung von der „Scharfe“ oder „Prazision“ der Messungen oder der „Empfindlichkeit der Meßmethode“. Je kleiner die Fehler sind, je besser die Einzelmessungen untereinander übereinstimmen, um so besser ist die Messung reproduzierbar, um so „scharfer“ ist die Messung, um so empfindlicher die Meßmethode. Unter der Voraussetzung, daß eine genügende Anzahl von Einzelmessungen vorliegt (s. o.), können zahlenmäßige Ausdrücke für diese „Schärfe“ berechnet und bestimmte Schlüsse auf die „Empfindlichkeit der Methode“ gezogen werden.

1. Am einfachsten und für unsere Zwecke häufig hinreichend, berechnet man den „durchschnittlichen“ Fehler ($d.f.$) einer Einzelmessung, indem man das arithmetische Mittel der Einzelfehler f ohne Rücksicht auf ihr Vorzeichen bildet.

Im Beispiel Seite 4 und 9 ist (in mg)

$$(d.f.) = \frac{5,6 + 8,4 + 12,0 + 2,8 + 7,0 + 4,6 + 1,3 + 2,6 + 14,2 + 6,2}{10} = \frac{64,8}{10} = 6,48.$$

Dies Verfahren ist nur anwendbar, wenn n nicht zu klein ist, denn für eine einzige Messung ($n=1$) würde nach obigem der ($d.f.$) = 0 werden, während er in Wirklichkeit natürlich vollständig unbestimmt ist. Aber auch abgesehen davon, muß man sich stets dessen bewußt bleiben, daß Mittelwertnehmen und Fehlerberechnen dem Wesen nach nur Sinn hat, wenn eine größere Anzahl von Einzelmessungen vorliegt.

2 Theoretisch richtiger, aber umständlicher ist es, den „mittleren“ Fehler ($m.f.$) der Einzelmessung zu berechnen,

$$(m.f.) = \frac{\sqrt{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 \dots}}{\sqrt{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum(f^2)}{n-1}}.$$

Im obigen Beispiel ist (f in mg ausgedruckt):

$$(m.f.) = \frac{\sqrt{(-5,6)^2 + (-8,4)^2 + \dots + (+6,2)^2}}{\sqrt{9}} = \frac{\sqrt{572,45}}{3} = \frac{23,93}{3} = 7,97.$$

Für $n = 1$ ergibt sich zwar der mittlere Fehler sinngemäß $= 0:0$, d. h. unbestimmt, immerhin hat auch die Berechnung des „mittleren“ Fehlers nur Zweck, wenn die Anzahl der Einzelbeobachtungen nicht zu klein ist. Dann kann man aber meist mit genügender Annäherung im Nenner $\sqrt[n]{n-1}$ durch $\sqrt[n]{n}$ ersetzen.

Bei einer genügenden Anzahl von Einzelmessungen ist der mittlere Fehler (nach der Theorie der Fehlerverteilung) gleich 1,253 oder sehr nahe $\frac{5}{4}$ des durchschnittlichen Fehlers,

$$(m.f.) = 1,253 (d.f.) \approx \frac{5}{4} (d.f.)^1.$$

3. Der „wahrscheinliche“ Fehler ($w.f.$) ist $= 0,6745$ oder rund $\frac{2}{3}$ des mittleren. Theoretisch sollte er ferner angenähert gleich $0,845$ (oder rund $\frac{4}{5}$) des durchschnittlichen sein:

$$(w.f.) = 0,845 (d.f.) \approx \frac{4}{5} (d.f.).$$

In unserem Beispiel ist das theoretische Verhältnis recht nahe erfüllt, denn aus dem durchschnittlichen Fehler berechnet sich der mittlere Fehler zu 7,9 mg (gefunden 8,0); der wahrscheinliche Fehler zu 5,3 mg (gefunden 5,4).

Häufig werden die Fehler auch relativ, d. h. in Prozenten oder Promille ausgedrückt.

In unserem Beispiel ist $(m.f.) = 0,80 \text{ ‰}$, $(w.f.) = 0,54 \text{ ‰}$; $(d.f.) = 0,65 \text{ ‰}$.

Eine derartige Ausdrucksweise ist im allgemeinen nur dann zweckmäßig, wenn man annehmen darf und ausdrücken will, daß die Fehler proportional der gemessenen Größe sind. Dies muß aber besonders überlegt oder untersucht werden und trifft in dem gewählten Beispiel sicher nicht zu.

Durchschnittlicher, mittlerer, wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes. Wird der ($d.f.$); ($m.f.$) oder ($w.f.$) der Einzelmessung durch $\sqrt[n]{n}$ dividiert, so erhält man die entsprechenden Fehler des Mittelwerts.

$$(D.F.) = \frac{\Sigma(+f)}{n\sqrt[n]{n}}$$

$$(M.F.) = \frac{\sqrt[n]{\Sigma f^2}}{\sqrt[n]{n(n-1)}} \approx \frac{1}{4} (D.F.)$$

$$(W.F.) = \frac{2}{3} \sqrt[n]{\frac{\Sigma f^2}{n(n-1)}} \approx \frac{2}{5} (D.F.).$$

Bedeutung des durchschnittlichen, mittleren, wahrscheinlichen Fehlers. Die einfachste Bedeutung hat der wahrscheinliche Fehler, denn

¹⁾ Das Zeichen \approx bedeutet: angenähert gleich.

er besagt, daß die Einzelfehler im Durchschnitt ebenso häufig numerisch größer wie kleiner als der (*w.f.*) sind. Man kann mit anderen Worten mit gleicher Chance 1 gegen 1 wetten, daß die Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert größer (oder kleiner) als der (*w.f.*) sein wird.

Für den (*d. f.*) und (*m. f.*) wird die relative Häufigkeit der größeren und kleineren Fehler durch andere Zahlen ausgedrückt und zwar gelten die angenäherten Beziehungen

	tur den (<i>w.f.</i>) (<i>m.f.</i>) (<i>d.f.</i>)
$\left(\frac{\text{Zahl der absolut kleineren Einzelfehler}}{\text{" " " gro\u00dfen "}} \right)$	$\approx 1:1 \quad 2:1 \quad 1,3:1$
In unserem Beispiel gefunden :	$0,7:1 \quad 2,3:1 \quad 1,5:1$

Es gilt ferner die Beziehung: Unter je 20 Messungen wird durchschnittlich nur eine Abweichung vom Mittel den Betrag von 3 (*w. f.*) bzw. 2,5 (*d. f.*) bzw. 2 (*m. f.*) überschreiten. (In unserem Beispiel waren das 16 mg.) Die Wahrscheinlichkeit sinkt noch weiter von rund $1/20$ auf rund $1/100$ für Abweichungen vom Mittel, die größer als 4 (*w. f.*) bzw. 3 (*d. f.*) bzw. 2,5 (*m. f.*) (in unserem Beispiele rund 20 mg) sind.

Ähnliches gilt für die Fehler des Mittelwertes. Wiederum hat der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ($W. F.$) die einfachste Bedeutung. Er sagt aus, daß es ebenso wahrscheinlich ist, daß nach außerordentlich zahlreichen weiteren Versuchen der schließliche Mittelwert zwischen den Grenzen eingeschlossen ist, welche durch den ($W. F.$) angegeben sind, wie daß er außerhalb dieser Fehlergrenzen fällt.

In unserem Beispiel ist $(D.F.) = 2,04$ mg; $(M.F.) = 2,52$ mg; $(W.F.) = 1,70$ mg. Es ist mithin ebenso wahrscheinlich (und man könnte 1 gegen 1 wetten), daß der definitive Mittelwert zwischen 9,9695 und 9,9729 g liegt, wie daß er außerhalb dieser „Grenzen“ liegt.

Man schreibt dementsprechend das Resultat in der Gestalt

$$9,9712 \pm 0,0017 \text{ g.}$$

Man kann aber nach dem beim Einzelfehler Gesagten bereits mit sehr viel größerer Zuversicht behaupten, oder 20 gegen 1 wetten, daß der endgültige Mittelwert innerhalb dreimal so weiter Grenzen liegen wird, oder mit 99% Wahrscheinlichkeit annehmen, daß er innerhalb viermal so weiter Grenzen liegen wird.

Wählt man zur Darstellung der Reproduzierbarkeit des Mittelwerts den mittleren Fehler (*M.F.*) (wie das in Deutschland üblich ist) und schreibt den Mittelwert in der Gestalt

9,9712 \pm 0,0025 g.

so ist die Chance, daß das zukünftige Mittel innerhalb dieser Grenzen liegt $\approx 2:1$ (genauer $5:3$).

Werden Einzelmessungen mit verschiedenem Gewicht p vereinigt (vgl. Seite 5), so ist der wahrscheinliche Fehler des Mittels

$$(W.F.) = \frac{1}{3}(M.F.) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\sum (p \cdot f)^2}{(\sum p - 1) \sum p}}$$

Im Beispiel Seite 6 ist

$$(W.F.) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{(0,09 + 0,64 + 0,01 + 0,60 + 0,22)}{2,5 \cdot 3,5}} = 0,28^{\circ}.$$

Das Mittel ist mithin zu schreiben

$$239,7^{\circ} \pm 0,28^{\circ}.$$

Schärfe, Empfindlichkeit, Unterschiedsschwelle der Einzelmessung und Fehler. Aus dem ersten Zahlenbeispiel geht hervor, daß Messungen, die um mehr als 16 mg vom Mittelwert abweichen, zwar „zufällig“ sein können, indes recht unwahrscheinlich sind (Wahrscheinlichkeit $= 1/20$). Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um einen „Zufall“ handelt, sinkt auf $1/100$ für Abweichungen im Betrage von rund 20 mg. Eine derartige Abweichung wird also mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit auf das Hineinspielen anderweitiger tatsächlicher Einflüsse hindeuten. Durch eine Einzelmessung können wir mit „Sicherheit“ nur solche Einflüsse erkennen und unterscheiden, die in den Messungen einen Unterschied von mindestens 20 mg verursachen.

In diesem Sinn kann der Betrag von rund 20 mg [oder allgemein von 4 (*zw. f.*) oder 3 (*d. f.*) oder 2,5 (*m. f.*)] als (reziprokes) Maß für die (Unterschieds)-Empfindlichkeit einer Einzelmessung dienen und mit der sogenannten „Unterschiedsschwelle“ der Psychophysik in Parallele gesetzt werden.

Häufung der Einzelmessungen. Nach den Formeln auf Seite 9 und 10 wird sinngemäß der Fehler der Einzelmessung durch Wiederholung der Messungen nicht verringert, wohl aber wird sein Betrag zunehmend genauer bestimmt.

Dagegen wurde aus der rein schematischen, ohne Überlegung erfolgenden Anwendung der Formeln folgen, daß der Fehler des Mittelwertes durch hinreichende Häufung der Einzelmessungen beliebig klein gemacht werden kann. In der praktischen Meßkunde wird diese Forderung kaum je zutreffen. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt offenbar darin, daß die Bedingungen unter denen die Formeln abgeleitet werden, wohl nie vollständig zutreffen. Es ward angenommen, daß die verschiedenen unerkannten „zufälligen“ Einflüsse die Einzelmessungen

vollkommen regellos sowohl in dem einen wie dem anderen Sinne beeinflussen können, ohne daß irgendwie bevorzugte Werte auftreten. Dies trifft in unseren Beispielen, wo es sich um Wägungen und Temperaturmessungen handelt, sicher nicht zu. Es ist nicht möglich, mit einer gewöhnlichen analytischen Laboratoriumswage ein Gewicht (selbst eines praktisch unveränderlichen Dinges) durch beliebig wiederholte Wägungen mit Sicherheit auf 10^{-7} g genau zu bestimmen oder einen derartigen Gewichtsunterschied mit Sicherheit festzustellen, denn wegen der Unvollkommenheit auch der besten Schneiden und Pfannen der Wage werden gewisse Stellungen des Wagebalkens bevorzugt sein („Toter Gang“). Ähnliches gilt für die Temperaturmessung mit dem Quecksilberthermometer und überhaupt wohl für sämtliche Meßmethoden (vgl. S. 14 oben).

Jede Meßmethode mit gegebenen Apparaten hat also eine „Unterschieds“- bzw. „Empfindlichkeits“-Schwelle¹⁾, und eine Häufung der Einzelmessungen zwecks Verringerung des Fehlers des Mittelwortes hat nur so lange Sinn, als die „zufälligen“ unregelmäßigen Schwankungen groß im Vergleich zu den „konstanten“ Einflüssen der Apparatur sind. Man wurde die Annäherung an diese Grenze an der nicht mehr regellosen Verteilung der Einzelfehler erkennen können.

Ob es möglich ist, durch Verwendung einer beliebigen Anzahl verschiedener ungenauer Wagen die Wagegenauigkeit beliebig zu steigern, ist eine Frage, die kaum praktische Bedeutung hat.

Näheres siehe auch weiter unten im Abschnitt: Zufällige und systematische Fehler.

Fehler 0. Es kann vorkommen, daß in einer Messungsreihe die Einzelmessungen überhaupt keine nachweisbaren Unterschiede aufweisen. Dies tritt z. B. immer dann ein, wenn die Genauigkeit der Ablesung der Instrumente klein ist, die Definition der zu messenden Größe dagegen sehr gut ist.

Beispiel. Es sei der Eispunkt eines $1/10^\circ$ Thermometers kontrolliert worden. Wiederholte Ablesungen in derselben, resp. in verschiedenen Eisproben ergaben bei Ablesung mit bloßem Auge konstant die Einstellung $+0,7^\circ$. Die Zehntelgrade mußten hierbei geschätzt werden.

Nach der üblichen Berechnung wären alle Einzelfehler und der Fehler des Mittels = 0. Dies bedeutet natürlich nicht, daß die Messungen absolut reproduzierbar sind, sondern nur, daß die Fehler kleiner

¹⁾ Vgl. hierzu z. B. E. Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Photographie 9 (1911), 320; ferner den Unterschied der „leeren“ und „förderlichen“ Vergrößerung in der Mikroskopie.

als $0,1^u$ oder $0,05^u$ sind, oder daß an dieser Stelle das Thermometer einen besonders starken „toten Gang“ hat, oder „hakt“. Dies wird wahrscheinlich, wenn auch bei verfeinerter Ablesung die Abweichungen unmerklich bleiben. Wenn nicht besondere Gründe dagegen sprechen, soll die Ablesegenauigkeit so weit getrieben werden, daß in der letzten geltenden Ziffer Unterschiede auftreten.

Anzahl der gültigen Ziffern in einem numerischen Resultat. Der Anfänger merke sich die sinngemäße Regel. In einer numerischen Angabe soll die vorletzte Zahl (nach rechts) sicher sein, die letzte (nach rechts) aber nur zur Charakterisierung der vorletzten dienen, also selbst um mehrere Einheiten unsicher sein können.

Wenn der wahrscheinliche Fehler einer Einzelmessung aus eigenen Versuchen oder anderweitig bekannt ist, so schreibt man nur so viele Ziffern, daß der wahrscheinliche Fehler die letzte Ziffer beeinflussen kann. Dasselbe gilt von dem Mittelwert und dem *W.F.* des Mittelwertes.

Das Resultat in unserem Beispiel würden wir dementsprechend schreiben:

$$9,971 \pm 0,0017.$$

Auch wurden wir bei weiteren Einzelversuchen von vornherein auf die Bestimmung und Registrierung der Dezimilligramme verzichten, da ja der *w.f.* einer Einzelmessung bereits ± 5 mg beträgt.

Liegen weder eigene Messungen, noch plausible sonstige Anhaltspunkte für den Betrag des wahrscheinlichen Fehlers der Einzelmessung vor, so wird man bei der Ablesung von Meßinstrumenten die direkt angegebenen Teilstriche die vorletzte Stelle, die geschätzten Unterteile die letzte Ziffer bedingen lassen. Die Ablesung einer in $0,1$ ccm geteilten Bürette, deren Hundertstel ccm man schätzt, wird etwa $17,63$ ccm geschrieben. Den Inhalt einer geprüften 10 ccm-Pipette gibt man durch $10,000$ ccm wieder, wenn man weiß, daß ihr Inhalt nur innerhalb einiger Kubikmillimeter unsicher ist.

Dementsprechend haben die Werte $1,50$ g und $1,5000$ g eine ganz verschiedene Bedeutung. Im ersten Fall wurde auf einer Trierewage nur auf $0,1$ g genau abgewogen, die Zentigramme wurden geschätzt. Das wirkliche Gewicht könnte ebensogut $1,47$ oder $1,54$ usw. sein. Im zweiten Fall wurde mit einer Analysenwage auf mg genau gewogen, nur die Dezimilligramme sind unsicher, und es ist Zufall, daß die 2., 3. und 4. Stelle nach dem Komma gerade $= 0$ ist. Es wäre fehlerhaft, diese

Wägung durch 1,5 g zu registrieren. Geltende Nullen dürfen nicht fortgelassen werden.

Andererseits können überflüssige Nullen einen nicht beabsichtigten Eindruck von großer Genauigkeit hervorbringen. In diesem Falle wähle man eine entsprechend größere Einheit, damit die letzte geltende Ziffer in den Dezimalbruch kommt. Sollte eine entsprechend größere Einheit nicht üblich sein, so drucke man die Einheit durch eine Potenz von 10 aus

Ein bekanntes Beispiel aus der Literatur ist die Angabe, daß die Äquivalentladung = 96540 Coulombs ist. Es ist bekannt, daß diese Zahl um mindestens ± 10 Coulombs unsicher ist. Dementsprechend wäre es weit richtiger, etwa 96,54 Kilocoulombs oder $96,54 \times 10^3$ Coulombs oder ähnlich zu schreiben.

Zufällige und systematische (konstante) Fehler. Der wahrscheinliche Fehler gibt ein wertvolles Maß dafür, wie scharf oder präzise die Messung unter den gleichen Versuchsbedingungen reproduzierbar ist. Je kleiner die Fehler sind, um so gleichförmiger sind die Einzelresultate, um so scharfer läßt sich das Ergebnis reproduzieren, je größer die Fehler sind, um so größer ist die Unschärfe, die Ungleichförmigkeit (oder wie man auch sagt, die „Streuung“) der Einzelresultate, um so geringer die „Reproduzierbarkeit“.

Dagegen sagt der Fehler — auch der des Mittelwertes — nichts über die Richtigkeit des Resultates aus.

Wenn (in dem Beispiel Seite 4) die Pipette, oder der Gewichtsatz falsch, oder die Wage ungleicharmig ist, so wird eine noch so häufige Wiederholung der Einzelmessungen und damit ein noch so kleiner „Fehler“ des Mittels doch nur ein falsches Resultat darstellen.

Die Größe des Fehlers gibt also nur ein Maß für die Schärfe der Methode, aber keinerlei Anhalt zur Beurteilung der Richtigkeit. Diesen Unterschied sollte der Anfänger sich möglichst gut einprägen¹⁾ und sich stets dessen bewußt sein, daß auf unserem Gebiet

¹⁾ Ein dem täglichen Leben entnommenes Beispiel kann vielleicht diesen Unterschied veranschaulichen.

Zwei Schützen A und B schießen nach demselben Punkt P. Fig. 1 zeigt die Scheibe; die Schüsse von A sind durch Kreise, die von B durch Vierecke gekennzeichnet. Man wird ohne weiteres sagen müssen, A schießt weniger scharf, aber im Durchschnitt richtig (geringere Präzision resp. größere Streuung, aber keine konstante Abweichung); B dagegen schießt sehr scharf, aber falsch (große Präzision, geringe Streuung, aber konstanter Fehler). Die Ursache seiner Abweichung kann sowohl subjektiver Natur (konstantes gleichmäßiges Zucken) wie objektiver Natur (falsches Korn resp. Visier, Wind usw.) sein.

die konstanten Fehler meist einen viel größeren Einfluß auf das Ergebnis haben, als die zufälligen.

Während die Messung einer vorgeschriebenen Größe zu einer gegebenen Zeit und mit einer gegebenen Methode mit nahezu unbegrenzt großer Schärfe ausgeführt werden kann, so kann das Ergebnis trotz des Aufwandes an Zeit und Geschicklichkeit dennoch sehr weit von der Wahrheit entfernt sein. Die Auffindung und Abschätzung der konstanten Fehler ist deshalb eine unumgänglich notwendige Vorarbeit bei jedem Eindringen in ein neues Problem. Gerade auf unserem Gebiet sind daher Vorversuche in dieser Richtung von ganz besonderer Bedeutung und man kann behaupten, daß bei einer experimentellen Arbeit



meistens weit mehr als die Hälfte der Zeit auf Vorversuche und nur ein kleiner Bruchteil auf die eigentlichen Messungen verwandt wird.

Die systematischen Fehler sind teils Fehler der Apparate und der Methode, teils rühren sie von mangelhafter Definition der zu messenden Größe her; manchmal können sie auch subjektiver Natur sein¹⁾.

Fig. 1.

Feststellung und Berücksichtigung der konstanten Fehler. Ein Teil der konstanten Fehler der Apparate und der Methode läßt sich häufig dem Betrage nach

bestimmen. Ihr Einfluß auf das Resultat läßt sich dann durch eine „Korrektion“ (s. w. u.) berichtigen. Die Aufdeckung bisher unerkannter konstanter Fehler der Methode oder Apparate bedeutet stets einen wertvollen Zuwachs unserer Kenntnisse und setzt meist einen großen Scharfsinn voraus.

Um den Einfluß derartiger noch unerkannter Apparate- und Methodenfehler sowie der Definitionsfehler auf das Resultat zu verkleinern, ist nur ein Weg möglich. Man muß die gewünschte Größe wiederholt mit verschiedenen Apparaten nach verschiedenen unabhängigen Methoden an verschiedenen Objekten desselben Namens messen. Nur dann ist man sicher, daß das gefundene Resultat nicht zufällig resp. nicht nur für die angewandten Methoden, Apparate und Präparate gültig ist.

Die konstanten Fehler der einzelnen Meßreihen nehmen dann den Charakter von zufälligen Fehlern an, da ein unbekannter konstanter Fehler einer Versuchsreihe ebensogut das Resultat in dem einen wie

¹⁾ Über Theorie des „Verdacht auf systematische Fehler“ nach F. Richarz und E. Neumann, vgl. Seelis, Zeitschr. phys. Chem. 86, 714, 1914.

in dem anderen Sinne falschen kann¹⁾. Näheres hierüber wird im Abschnitt: Vereinigung mehrerer unabhängiger Messungen derselben Größe gesagt werden.

Einfluß der Messungsfehler auf das Resultat. Allgemeines. Die Schätzung oder Berechnung der Fehler von Einzelmessungen oder Mittelwerten hat ihre hauptsächlichste Bedeutung darin, daß sie die Genauigkeit der Methode anzugeben gestattet und wertvolle Fingerzeige beim Entwerfen eines Meßplans gibt.

Die durch unmittelbare Messung am Apparat gefundene Zahl ist nämlich meist noch nicht das gesuchte Resultat. Letzteres ist vielmehr eine — empirisch oder theoretisch gegebene — Funktion der unmittelbaren Instrumentenangaben.

So interessiert uns bei der Ablesung eines Barometerstandes nicht die Entfernung der beiden Quecksilberkuppen, sondern der Atmosphärendruck. Nicht die Nummer des Skalenteiles, auf welchem der Zeiger eines Galvanometers einsteht, ist für uns wichtig, sondern die Stromstärke, die durch das Instrument fließt.

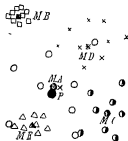


Fig. 2.

Nur in verhältnismäßig seltenen Fällen werden die zu erlangenden Ergebnisse durch eine einzige Messung, notigenfalls deren Wiederholung, zu ermitteln sein, wie in den obigen Beispielen. Meistens sind mehrere Arten der Messung an dem Ergebnis beteiligt. So erfordert eine Dichtebestimmung: eine Gewichts-, eine Volum- und eine Temperaturmessung; die Volumbestimmung gründet sich ihrerseits auf Gewichts- und Temperaturbestimmungen usw.

Es erhebt sich die Frage, welchen Einfluß der Fehler einer Einzelmessung oder eines Einzelmittels auf das Resultat hat.

Zu diesem Zweck stellen wir das gesuchte Resultat r in der Gestalt dar:

$$r = \varphi(a, b, c \dots),$$

wo φ ein allgemeines Funktionszeichen für die (theoretisch oder experimentell) bekannt vorausgesetzte Abhängigkeit des Resultats r von

¹⁾ In Fortführung des Beispiels auf der vorigen Seite wurden wir, um systematische Fehler auszuschließen, verschiedene Schützen mit verschiedenen Gewehren an verschiedenen Tagen nach dem Punkt P schießen lassen. Die Scheibe wird dann etwa das Aussehen Fig. 2. haben. Die einzelnen Schußserien und ihre Mittel sind durch besondere Markierung gekennzeichnet. Das Mittel aller Mittel hat jetzt eine große Annäherung an die Wahrheit.

den Größen $a, b, c \dots$ bedeutet, die in das Resultat eingehen. Die Größen $a, b, c \dots$ können sowohl „Konstante“, wie Messungsergebnisse sein.

Eine kleine Änderung (ein Fehler) da von a allein bewirkt nun eine Änderung (einen Fehler) dr des Resultats, der sich darstellt

$$dr_a = \frac{\partial \varphi}{\partial a} da.$$

Hierin bedeutet $\frac{\partial \varphi}{\partial a}$ den partiellen Differentialquotienten der Funktion φ nach a .

Analog ist $dr_b = \frac{\partial \varphi}{\partial b} db$ usw.

Der mit der Differentialrechnung nicht Vertraute wird durch Einsetzen von Zahlenwerten für $a, b, c \dots da$ und numerisches Ausrechnen den Einfluß dr_a finden, den eine Änderung da allein von a auf das Resultat r ausübt. Diese Berechnung wird für da, db usw. getrennt durchgeführt und ergibt die Teilfehler des Resultats $\delta r_a, \delta r_b$ usw.

Der gesamte Fehler des Resultats ist im schlimmsten Fall, wenn alle Teilfehler das Resultat in der gleichen Richtung beeinflussen würden, gleich ihrer Summe

$$dr = \delta r_a + \delta r_b + \dots = \frac{\partial \varphi}{\partial a} da + \frac{\partial \varphi}{\partial b} db + \dots$$

Wahrscheinlicher ist es, daß die Teilfehler bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne ihren Einfluß ausüben. Für den wahrscheinlichsten Wert des gesamten Resultatfehlers ergibt sich

$$dr = \sqrt{(\delta r_a)^2 + (\delta r_b)^2 + \dots}$$

Wenn die bekannten systematischen Fehler der Einzelmessungen rechnerisch oder experimentell eliminiert sind, dann enthalten da, db usw. nur die unbekannten systematischen, sowie die zufälligen Messungsfehler. Nur letztere lassen sich durch Wiederholung zahlenmäßig bestimmen. Daher wird die zahlenmäßige Berechnung von dr ohne sonstige Annahmen nur für die zufälligen Fehler möglich sein, und die obige Formel drückt auch nur deren Einfluß aus, gestattet also nur über die Schärfe oder Reproduzierbarkeit des zusammengesetzten Resultats, nicht aber über dessen Richtigkeit etwas auszusagen.

Die aus den systematischen Fehlern der Messung resultierenden Fehler des Resultats addieren sich dagegen einfach algebraisch. Daher kann es unter Umständen vorkommen, daß der Einfluß der systematischen Fehler sich aus dem Resultat heraushebt.

Einfluß der Einzelfehler auf das Resultat. Entwerfen eines Meßplanes. Soll eine quantitative Untersuchung in Angriff genommen werden, so wird in der eben beschriebenen Weise die Rechnung an allen Größen $a, b, c \dots$ der Formel

$$r = \varphi(a, b, c \dots)$$

durchgeführt, soweit diese Größen mutmaßlich von Einfluß auf das Resultat und mit einem Fehler behaftet sein können.

Hierbei werden für $da, db, dc \dots$ die aus der Beschaffenheit der Messung auf Grund eigener oder fremder Erfahrung abzuschätzenden Fehlergrößen eingeführt. Absolute Koeffizienten, wie die Zahlen π, e (die Basis der natürlichen Logarithmen) usw., sind dabei als fehlerfrei zu behandeln. Auch andere Größen können häufig als „praktisch fehlerfrei“ betrachtet werden. Führt man nämlich die Rechnung durch, so ergibt sich bald, daß häufig einzelne der gemessenen Größen mit leichter Mühe so genau bestimmt werden können, daß ihr Einfluß auf den Fehler des Resultats dem der anderen Größen gegenüber sehr geringfügig, kleiner als ein Fünftel oder Zehntel der anderen Einflüsse ist. Solche Größen können dann auch als absolut genau behandelt und bei der Abschätzung des schließlichen Fehlers vernachlässigt werden. Eine Grenze hierfür festzustellen, würde allerdings unter allen Umständen willkürlich sein, doch wird, wenn ein schließlicher Fehler kleiner als ein Zehntel der anderen ist, seine Vernachlässigung für unsere Zwecke immer gerechtfertigt erscheinen, und meist wohl auch schon, wenn er ein Fünftel beträgt.

Für die noch übrig bleibenden Partialfehler ergeben sich dann meist recht erhebliche Verschiedenheiten. Alsdann ist das Interesse den Messungen zuzuwenden, deren angenommene Fehler den größten Fehler im Ergebnis bedingen würden, und es ist zu erwagen, ob durch Änderung der Versuchsanordnung, Anwendung feinerer Apparate, Anbringung neuer usw., eine Verkleinerung dieses Fehlerwertes sich bewirken läßt. Häufig ist auf Kosten der Genauigkeit anderer Teile der Messungsgruppe dies Ergebnis erreichbar; dann findet ein gegenseitiges Ausgleichsverfahren statt, bis sich ein Maximum an Genauigkeit mit einem Minimum an Zeitaufwand voraussehen läßt.

In manchen Fällen, insbesondere bei der Erforschung neuer Gebiete, wird eine vorgängige Kenntnis der Genauigkeit, mit welcher die Messung ausführbar oder das Objekt definiert ist, nicht vorhanden sein. Alsdann wählt man Meßmethoden, welche der wünschenswerten Genauigkeit ungefähr entsprechen, und stellt unter möglichst verschiedenen

Umständen Messungen des gleichen Objektes an. Dabei ergibt sich aus den eintretenden Abweichungen die gewünschte Aufklärung; bleiben die Abweichungen aber innerhalb der dem Meßverfahren als solchem anhaftenden Grenzen, so kann ein genaueres Verfahren gewählt werden.

Einfluß der Meßfehler auf das Resultat. Spezielle Fälle. Je nach der Art der Funktion φ bedingt ein (zufälliger oder konstanter) Fehler der eigentlichen Messung oder Ablesung (a) einen verschiedenen Fehler des gesuchten Resultats (r).

1. Sehr häufig ist das Resultat (r) proportional der Ablesung (a)

$$r = n \cdot a. \quad (n = \text{„fehlerfreier“ Faktor}).$$

Ist die Ablesung a um da unsicher oder falsch, so ist der Fehler von r gleich dr . Die Differentialrechnung ergibt

$$dr = n \cdot da,$$

d. h. ein absoluter Fehler von da bedingt einen n mal so großen Fehler in r . Dagegen sind die relativen Fehler gleich, wie sich durch Division der zweiten Gleichung mit der ersten ergibt

$$\frac{dr}{r} = \frac{da}{a},$$

d. h. soll das Resultat r etwa 1 % genau sein, so darf auch der gesamte Fehler von a 1 % nicht überschreiten.

2. Wenn $r = \frac{n}{a}$ (z. B. wenn der Druck aus dem Volum einer abgeschlossenen Luftmenge bestimmt wird), so ist

$$dr = -\frac{n}{a^2} da \quad \text{und} \quad \frac{dr}{r} = -\frac{da}{a}.$$

In manchen Fällen ergeben sich aus derartigen Betrachtungen Fingerzeige für die zweckmäßigste Art der Messung, wie die folgenden Beispiele zeigen.

3. Wenn $r = n \operatorname{tg} a$ (z. B. wenn die Stromstärke an einer Tangentenbussole abgelesen wird) so ist

$$dr = \frac{n da}{\cos^2 a}.$$

Der durch einen Messungsfehler da bewirkte Resultatfehler dr ist seinem absoluten Betrage nach um so kleiner, je kleiner der Ausschlag a ist (für $a \approx 0$ ist $dr = n da$). Der relative Fehler

$$\frac{dr}{r} = \frac{n \cdot da}{\cos^2 a \cdot n \cdot \operatorname{tg} a} = \frac{da}{\cos a \cdot \sin a} = \frac{da}{\sin 2a}$$

hat dagegen wie leicht ersichtlich für $a = 45^\circ$ seinen kleinsten Wert.

Berechnet man $\frac{1}{\sin 2a}$ für verschiedene Winkel a , so findet man, daß zwischen 30° und 60° $\frac{dr}{r}$ nahezu konstant bleibt.

4. Wenn $r = n \frac{a}{1-a}$ ist (z. B. bei der Bestimmung von Widerständen in der Wheatstoneschen Kombination), so ist $dr = \frac{n da}{(1-a)^2}$. Der relative Fehler von r , $\frac{dr}{r} = \frac{da}{(1-a)a}$ hat wie leicht ersichtlich für $a = 0,5$ seinen kleinsten Wert. Ermittelt man wieder den Wert von $\frac{1}{(1-a)a}$ für eine Reihe von a -Werten in der Nähe des günstigsten, so findet man, daß zwischen $a = 0,3$ und $a = 0,7$ der Einfluß, den ein Fehler von a auf den relativen Fehler von r hat, ziemlich konstant ist. Man wird also die Messung so einrichten, daß a zwischen 0,3 und 0,7 liegt.

Andererseits ist bei Verwendung des Telefons als Meßinstrument der Ort des Minimums an den Enden des Brückendrahtes viel genauer festzustellen, als in der Mitte, so daß die obigen Überlegungen nur dann gelten, wenn auch in der Mitte des Drahtes die Einstellung hinreichend präzise ist.

Einfluß zusammengesetzter Fehler auf das Resultat. Spezielle Fälle.

Sehr häufig ist das Resultat proportional der Summe oder der Differenz von zwei Einzelergebnissen

$$r = n(a \pm b).$$

Der Einfluß der zufälligen Fehler auf r ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu

$$dr = n \sqrt{(da)^2 + (db)^2}.$$

Wenn r klein ist, kann unter Umständen dr gleich oder größer als r selbst sein. Insbesondere wenn $r = n(a - b)$ ist, kann dieser Fall leicht eintreten.

Auch der relative Fehler des Resultats $\frac{dr}{r}$ kann die relativen Fehler der Einzelmessungen um ein Vielfaches überschreiten und wird um so größer sein, je kleiner $a - b$ ist. Man wird in solchen Fällen berechtigte Zweifel haben an der Tatsächlichkeit der erhaltenen Zahl und an ihrem Vorzeichen. Derartige „Differenzmethoden“ erfordern daher stets besonders scharfe Bestimmung von a und b , eventuell durch mehrfache Wiederholung, oder nach Seite 19 durch Wahl einer empfindlicheren Methode. Nur wenn r drei- bis viermal größer als der wahrscheinliche Fehler dr ist, kann mit hinreichender Sicherheit angenommen werden, daß r tatsächlich von 0 verschieden ist. Dieser Wert von 3 dr oder 4 dr ist daher die „Unterschiedsschwelle“ (S. 12) der Differenzmethode.

Andererseits heben sich im Falle $r = n(a - b)$ unter Umständen systematische Fehler (auch unbekannte) heraus. Wenn a und b mit demselben Apparat unter möglichst denselben Bedingungen gemessen werden, so darf angenommen werden, daß auch die unerkannt gebliebenen systematischen Fehler Δa und Δb in beiden Messungen a und b gleiche Vorzeichen und gleichen Betrag haben. Dies wird insbesondere dann zutreffen, wenn a und b nicht sehr verschieden voneinander sind, d. h. wenn die Differenz $a - b$ klein ist.

$$\Delta r = n(\Delta a - \Delta b) \approx 0.$$

Es lassen sich daher kleine Unterschiede einer Größe (Länge, Gefrierpunkt, Winkel, Gewicht usw.) mit gleicher Mühe häufig viel richtiger messen als diese Größen selbst.

2. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn das Resultat r sich als Quotient zweier Einzelergebnisse darstellt

$$r = n \frac{a}{b}.$$

Wenn a und b mit systematischen Fehlern Δa und Δb behaftet sind, so ist der hieraus resultierende systematische Fehler des Resultats

$$\Delta r = n \left(\frac{\Delta a}{b} - \frac{a \cdot \Delta b}{b^2} \right) = n \cdot \frac{a}{b} \left(\frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} \right).$$

Wenn daher Δa und Δb prozentisch gleich sind $\left(\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{b} \right)$, so ist das Resultat frei von systematischen Fehlern.

Auf dieser Überlegung beruhen die außerordentlich zahlreichen Methoden der „relativen Messungen“. Es wird z. B. die Messung b zunächst mit denselben Apparaten und nach derselben Methode ausgeführt, wie später die eigentliche Messung a . Man benutzt aber bei der Messung b einen gut definierten „Normalstoff“, auf den dann die eigentliche Messung a , sowie das Resultat r bezogen wird.

Für den wahrscheinlichen zufälligen Fehler des Resultats gilt:

$$dr = n \sqrt{\left(\frac{da}{b} \right)^2 + \left(\frac{a \cdot db}{b^2} \right)^2} = n \frac{a}{b} \sqrt{\left(\frac{da}{a} \right)^2 + \left(\frac{db}{b} \right)^2}.$$

Der relative wahrscheinliche Fehler des Resultats

$$\frac{dr}{r} = \sqrt{\left(\frac{da}{a} \right)^2 + \left(\frac{db}{b} \right)^2}$$

hängt also wieder nur von den relativen zufälligen Fehlern von a und b ab.

3. Dasselbe gilt, wenn $r = n \cdot a \cdot b$,

denn es ist

$$\Delta r = n(b \Delta a + a \Delta b) = nab \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right) \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta r}{r} = \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right)$$

und analog für die zufälligen Fehler

$$\frac{dr}{r} = \sqrt{\left(\frac{da}{a}\right)^2 + \left(\frac{db}{b}\right)^2}.$$

Auch hier hängt also der prozentische Fehler des Resultats nur von den prozentischen Fehlern der Bestandteile ab.

Ähnliche Rechnungen lassen sich nach diesen Mustern auch in komplizierten Fällen anstellen.

Hierbei ist zu überlegen, ob die Fehler prozentisch oder absolut zu nehmen sind, ferner ob sie systematische oder zufällige sind. Die systematischen Fehler werden algebraisch addiert; die zufälligen quadriert man, worauf aus der Summe der Quadrate die Quadratwurzel gezogen wird.

Vereinigung mehrerer Einzelmittel. Wenn aus den Mitteln mehrerer einzelner Versuchsserien das Generalmittel gezogen werden soll und die einzelnen Versuchsserien an demselben Objekt mit denselben Apparaten bestimmt werden, so kann man entweder nach Seite 5 aus sämtlichen Einzelmessungen das Mittel nehmen oder — was auf dasselbe herauskommt — den Einzelmitteln ein entsprechendes Gewicht p beilegen.

Das Generalmittel M ist dann (vgl. Seite 6)

$$M = \frac{p_1 m_1 + p_2 m_2 + \dots + p_N m_N}{p_1 + p_2 + \dots + p_N} = \frac{\sum p m}{\sum p},$$

wo p die Gewichte der Einzelmittel m bedeuten und N die Zahl der Einzelmittel ist. Der wahrscheinliche Fehler des Generalmittels $(W. F.)_M$ läßt sich aus der Formel berechnen

$$(W. F.)_M = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sum (p D)^2}{(\sum p - 1) \sum p}},$$

worin D die Abweichungen der Einzelmittel von M bedeutet.

Das Gewicht p eines Einzelmittels ist entweder proportional der Anzahl n der Einzelmessungen in einer Einzelserie zu setzen: $p = an$ (in den obigen Formeln ist dann einfach n für p zu setzen, da a sich heraushebt) oder, falls nur die wahrscheinlichen Fehler $(W. F.)$ der Einzelmittel bekannt sind, ist zu setzen $p = \frac{1}{(W. F.)^2}$.

Diese Art der Berechnung des Gewichtes hat nur Sinn und Berechtigung, wenn es sich um die Vereinigung von mehreren gleichartigen Einzelmitteln handelt, also streng genommen nur dann, wenn die Einzelmessungen an demselben Objekt mit denselben Instrumenten nach der gleichen Methode usw. ausgeführt werden, so daß auch die zufälligen und konstanten Fehler den gleichen Charakter bewahrt haben. Der wahrscheinliche Fehler des Generalmittels ist dann wieder nur ein Maß für die Unschärfe (Streuung), nicht aber für die Abweichung von der Wahrheit. Sobald aber Messungen nicht vollständig gleichartig sind — und das wird meistens der Fall sein — sobald also die Einzelreihen mit verschiedenen Objekten oder mit verschiedenen Apparaten, oder mit verschiedenen Methoden vorgenommen werden, hat die obige Berechnung des Gewichtes des Einzelmittels keinen Sinn, denn jetzt treten die systematischen Fehler in den Vordergrund, und man ist nicht berechtigt, einem sehr scharf bestimmten Einzelmittelwert, der aber eventuell einen großen unbekannten systematischen Fehler enthält, ein besonders großes Gewicht beizulegen.

Wenn z. B. das spezifische Gewicht des Kupfers mit großer Sorgfalt bestimmt wird, und das Stück Metall, mit dem gearbeitet wird, hat eine Blase, so wird ein zu kleiner Wert erhalten werden, und da die Ursache des Fehlers konstant bleibt, so wird sein Betrag durchaus nicht im Werte des wahrscheinlichen Fehlers zum Ausdruck gelangen.

Der Weg, solche konstante Fehler zu entdecken, ist der, die zu messende Größe mittels verschiedener Methoden und an verschiedenen Objekten zu messen. Weichen dann die einzelnen Mittelwerte voneinander nicht mehr ab, als nach den Beträgen der wahrscheinlichen Fehler jedes Mittels zu erwarten ist, so sind konstante Fehler entweder gar nicht oder in allen Fällen gleichartig und in gleichem Betrage vorhanden. Daß das zweite zufällig eintritt, ist in dem Maße weniger wahrscheinlich, als die Mannigfaltigkeit der Methoden und der Objekte größer wird. Schon bei drei oder vier unabhängigen Versuchsreihen wird man in dieser Beziehung ziemlich sicher sein können.

Es muß betont werden, daß diese Voraussetzung für die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung in unserem Gebiet der messenden Wissenschaften nur äußerst selten erfüllt ist. Beispielsweise weichen fast alle älteren Atomgewichtsbestimmungen eines und desselben Elementes viel mehr voneinander ab, als die mittleren Fehler der einzelnen Reihen erwarten ließen, und zwar trifft dies nicht nur für die Messungen verschiedener Beobachter, sondern auch für die nach verschiedenen

Methoden von einem Beobachter ausgeführten Messungen zu. Bei allen diesen Versuchen waren somit noch konstante Fehler nachgeblieben, deren Ursache der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen war. Die verschiedenen Messungen von Stas sind durch die neueren Untersuchungen von Th. W. Richards als nicht unabhängig voneinander erwiesen worden, denn alle Zahlen von Stas gründen sich auf ein von ihm als rein angesehenes Silberpräparat, das aber nach Richards noch meßbare Mengen Sauerstoff enthält. Es ist klar, daß in solchen Fällen der konstante Fehler noch nachträglich durch eine „Korrektion“ eliminiert werden kann. Wenn z. B. noch Proben des Stasschen Silberpräparates unverändert erhalten sind, oder dessen Darstellung so genau beschrieben ist, daß nach den Vorschriften das Präparat reproduziert werden kann, so kann dessen Sauerstoffgehalt und damit die anzubringende Korrektur nachträglich ermittelt werden.

Die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der sich aus ihr ergebenden Methode der kleinsten Quadrate¹⁾ ist nach alledem bei physikalisch-chemischen Messungen in der Mehrzahl der Fälle nicht nur überflüssig, sondern tatsächlich fehlerhaft, weil sie eine Voraussetzung enthält, welche bei weitem nicht erfüllt zu sein pflegt. Dagegen ist die Berechnung der wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Reihen von großem Nutzen, da sie beim Vergleich unabhängiger Reihen darüber Auskunft gibt, wie groß der Betrag der konstanten Fehler einiger oder aller Methoden noch mindestens ist und somit Fingerzeige für ihre Aufsuchung und Beseitigung liefert.

Wie wertvolle Ergebnisse eine derartige Berechnung liefern kann, zeigt die Geschichte der Entdeckung des Argons. Die wahrscheinlichen Fehler der Dichten von „chemischem“ Stickstoff und „Luft“stickstoff erwiesen sich nach sorgfältiger Kritik der Methoden weit kleiner als die Dichteunterschiede dieser beiden „Stickstoff“präparate. Hieraus war mit Notwendigkeit auf eine tatsächliche Verschiedenheit dieser Präparate zu schließen. Diese Voraussage ist dann durch die Entdeckung des Argons in der Atmosphäre aufs glänzendste bestätigt worden.

¹⁾ Näheres über Wahrscheinlichkeits-, Fehler- und Ausgleichsrechnung findet sich außer in Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 13. Aufl.; auch ausführlicher in dem vorzüglichen (trotz der Druckfehler) speziell der Anwendung auf Naturwissenschaften angepaßten Werk von J. W. Mellor, *Higher Mathematics* (engl. Ausgabe!), London 1905, Longmans Green u. Co. — Vgl. ferner: Hack, *Wahrscheinlichkeitsrechnung* (Götschen, Nr. 508); Weitzbrecht, *Ausgleichsrechnung* (Götschen, Nr. 302 und 641) und die hier erwähnten Spezialwerke; vgl. ferner S. 15, Anm. 1.

Annäherung an die Wahrheit und Aufwand an Arbeit. Werden mehrere unabhängige Einzelmittel zu einem Generalmittel vereinigt, so werden die unbekannten systematischen Fehler jedes Einzelmittels das Generalmittel bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne beeinflussen können. Sie werden diesem gegenüber daher die Rolle von zufälligen Fehlern spielen (Seite 16). Die Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers des Generalmittels aus den Unterschieden zwischen diesem und den Einzelmitteln gibt uns dann eine Anschauung von der Fehlergrenze, innerhalb deren der wahre Wert voraussichtlich liegen muß.

Da nun der wahrscheinliche Fehler des Generalmittels angenähert umgekehrt proportional der Zahl der Einzelmittel ist, so kann man auch sagen: die Sicherstellung einer jeden weiteren Dezimale des Resultats erfordert in Summa rund das zehnfache der wissenschaftlichen Arbeit, welche zur Sicherstellung der vorausgegangenen Dezimale nötig war.

Vereinigung von Messungspaaren. Eine der häufigsten Aufgaben der messenden Wissenschaft besteht im Auffinden einer Beziehung zwischen zwei der Messung zugänglichen veränderlichen Größen (x und y). Die gesuchte Beziehung läßt sich in der Gestalt

$$y = \varphi(x, A, B, C \dots)$$

ausdrücken, wo φ , das Zeichen für eine eventuell noch unbekannte Funktion; $A, B, C \dots$ zunächst noch unbekannte Konstanten bedeuten. Die bekannten Konstanten sind bereits im Funktionszeichen mit enthalten; x und y sind zusammengehörige Wertepaare der experimentell gemessenen Resultate.

Allgemeines über die Funktion φ . Die Formel setzt voraus, daß nur y und x variable Größen sind, daß dagegen $A, B \dots$ in der ganzen Versuchsreihe konstant bleiben. Im allgemeinen ist aber y außer von x noch von einer ganzen Reihe anderer Größen abhängig. Um den Einfluß von x allein zu finden, muß man alle diese Größen in der ganzen Versuchsreihe konstant halten. Auf Grund von Angaben in der Literatur oder noch besser durch einige ad hoc angestellte vergleichende Vorversuche, bei denen die mutmaßlichen Einflüsse (Temperatur, Präparat, Versuchsdauer, Reihenfolge der Messungen, Apparat, Belichtung usw.) einzeln möglichst verschieden gewählt werden, wird man alsbald eine Vorstellung erhalten, welche Umstände das Ergebnis merklich beeinflussen können. Auf die Konstanthaltung dieser letzteren Einflüsse wird man dann besondere Sorgfalt anzuwenden

haben. Insbesondere ist zu untersuchen, ob die fraglichen Einflüsse dem Wesen nach konstant gehalten werden können oder ob nicht vielmehr mit Notwendigkeit eine Änderung eintreten muß (z. B. Umwandlungspunkt).

Wenn die Beziehung zwischen x und y sich von der Versuchsanordnung und Methode oder vom verwendeten Präparat abhängig erweist, so ist zu überlegen, ob die experimentell gefundene Beziehung zwischen x und y irgendwelche allgemeingültige Bedeutung hat, oder ob sie nicht vielmehr ausschließlich für die spezielle Versuchsanordnung und das spezielle Präparat charakteristisch ist.

Graphische Interpolation. Allgemeines. Das erste Ergebnis einer Messungsreihe ist eine Tabelle zusammengehöriger Wertepaare von x und y : $(x_1 y_1)$; $(x_2 y_2)$...

Beispiel: Das spezifische Volum (y) einer Flüssigkeit sei mittels eines Dilatometers bei verschiedenen Temperaturen (x) gemessen worden.

x	y
21,0°	1,2255
43,2°	1,2358
62,2°	1,2568
72,4°	1,2750
80,0°	1,2871
89,3°	1,3076.

Je nach dem Zweck, welchem diese Tabelle dienen soll, wird mit den Zahlen verschieden verfahren. Sollen nur beliebige (nicht direkt bestimmte) zusammengehörige Wertepaare von x und y ermittelt werden, so „interpoliert“ man dieselben am einfachsten auf graphischem Wege. Zu diesem Zweck trägt man die gefundenen Wertepaare in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein und zieht mitten durch die Einzelpunkte eine gleichmäßig gekrümmte Kurve, die sich den experimentell bestimmten Punkten möglichst gut anschmiegt. Um hierbei den erreichbaren Grad von Genauigkeit auszunutzen, sowie um der verschiedenen Zuverlässigkeit der x - und y -Werte Rechnung zu tragen, hat man folgende Gesichtspunkte nach Möglichkeit zu berücksichtigen.

1. Die Kurve soll in einem solchen Maßstabe gezeichnet werden, daß die Fehler, welche den Bestimmungen von x und y anhaften, noch eben merkbar in der Figur zutage treten, also mindestens 0,1 mm betragen. Um Raum zu sparen, wird man häufig sowohl x wie y um je einen konstanten Betrag verringern. Man wird häufig mit Vorteil auch

nicht y selbst, sondern die Abweichungen der y -Werte von einer einfachen Funktion von x auftragen¹⁾.

2. Da jeder einzelne Wert von x und y mit einem wahrscheinlichen Fehler $\pm \Delta x$ resp. $\pm \Delta y$ behaftet ist, so stellt ein zusammengehöriges Wertepaar von x und y im Koordinatensystem nicht einen Punkt sondern ein Rechteck dar, dessen Inhalt um so größer ist, je größer die beiden Fehler sind. (Vgl. Fig. 3.)

Dementsprechend wird man beim Ziehen der Kurve darauf zu achten haben, daß sie sich den direkt bestimmten Punkten um so besser anschmiegt, je kleiner die Fehler sind. Es ist daher stets ratsam, die Wertepaare nicht durch Punkte oder durch gleichgroße Kreise zu markieren, sondern in der angedeuteten Weise durch Rechtecke. Man wird häufig überrascht sein, wie groß diese Rechtecke sind, und wie willkürlich daher die Kurve gezogen werden kann.

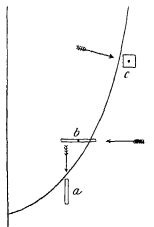


Fig. 3.

3. Das „Anschmiegen“ der Kurve hat je nach dem relativen Betrage der beiden Fehler in verschiedener Weise zu erfolgen:

Wenn eine der beiden Größen z. B. x viel (mehr als zweimal) genauer bestimmt werden kann, als die andere y , so nähert sich die Gestalt der Rechtecke dem vertikalen Strich und die Kurve soll sich in vertikaler

Richtung möglichst gut den Punkten anschmiegen. Analog soll bei relativ ungenauem x und relativ genauem y die Kurve sich in horizontaler Richtung anschmiegen. (Fig. 3, a und b.)

Wenn beide Fehler (Δx und Δy) im gewählten Maßstabe der Zeichnung den gleichen Betrag haben, so soll die Kurve in normaler Richtung den Punkten möglichst gut angeschmiegt werden. (Fig. 3, c.)

Eine Kurve schmiegt sich den experimentell bestimmten Punkten um so besser an, je kleiner die Entfernungen in der oben besprochenen Richtung zwischen Kurve und den direkten Messungen sind und je gleichförmiger die Abweichungen sich auf beide Seiten der Kurve verteilen. Beide Bedingungen können zusammengefaßt werden in die

¹⁾ Vgl. das Kapitel Elektrische Temperaturmessungen, ferner J. v. Zawidzki, Zeitschr. physik. Chem. 35, 140 (1900). Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, daß die Endpunkte „fehlerfrei“ sind. Diese müssen daher mit besonderer Sorgfalt bestimmt werden

Anforderung: die Summe der Quadrate der Abweichungen soll möglichst klein sein. Bei der graphischen Darstellung von sehr sorgfältigen und genauen Messungsreihen wird man nach dieser rechnerischen Kontrolle manchmal die Auswahl zwischen verschiedenen Kurvenzügen treffen können¹⁾.

Immerhin haftet der graphischen — wie jeder anderen — Interpolation eine gewisse Willkür an, und eine Verlängerung der Kurve über das gemessene Gebiet hinaus (Extrapolation) kann zu ganz unsicheren Resultaten führen (Beispiele siehe Fig. 7 und 8). Auch kann im Bestreben, eine gleichförmig gekrümmte Kurve durch die Punkte zu legen, leicht eine tatsächlich vorhandene plotzliche Richtungsänderung (Knick) übersehen werden, was z. B. Regnault bei seinen Messungen des Wasserdampfdruckes in der Nahe von 0° unterließ. Umgekehrt kann man, wie Pickering, aus der Kurve nichtvorhandene Knicke herauslesen.

Anwendung auf das Beispiel. In unserem Beispiel sei ein in halbe Grade geteiltes Thermometer benutzt worden, so daß die Zehntel geschätzt werden mußten. Gemessen wurde die Temperatur des Bades, in welches man Thermometer und Dilatometer tauchte. Durch den nur unvollkommenen Wärmeaustausch entsteht eine weitere Unsicherheit bezüglich der Temperatur des Dilatometerinhalts, so daß diese Temperatur x um mehrere Zehntelgrad unsicher sein kann. Eine Volumbestimmung läßt sich hingegen mit einem geeichten Dilatometer von über 10 ccm Inhalt aus einer definierten Glassorte wohl ohne Schwierigkeit auf $\pm 0,001$ ccm oder $\pm 0,1 \text{ }^{\circ}/_{100}$ ausführen.

Dementsprechend werden wir den Maßstab der Zeichnung zu wählen haben: etwa 1 mm Abszisse pro Grad und etwa 1 mm Ordinate pro Einheit der vierten Dezimale des spezifischen Volums.

Entsprechend der größeren Unsicherheit in der Temperaturbestimmung werden wir die Ergebnisse durch etwa 0,5 mm lange horizontale Striche darzustellen haben (Fig. 8 und 9) und die Kurve in horizontaler Richtung möglichst gut den Punkten anzupassen haben (Fig. 3, b).

Ausführung graphischer Interpolationen. Man findet im Handel Papier, welches mit einem Netz gerader Linien von 1 mm Entfernung unter Bezeichnung der Fünfer und Zehner bedruckt ist, und welches sich für unsere Zwecke sehr gut eignet. Die Interpolation geschieht, indem man die Werte von x und y in geeignetem Maßstabe als Abszissen

¹⁾ Über systematische Rechenverfahren hierbei vgl. außer den in Fußnote 1, S. 25, angeführten Werken besonders die Spezialwerke A. Steinhauser, Die Lehre von der Aufstellung empirischer Formeln (1889) und F. R. Helmert, Ausgleichsrechnung 2. Aufl. (1907); beide bei Teubner, Leipzig.

resp. als Ordinaten einträgt. Die erhaltenen Punkte bzw. Rechtecke nach S. 28 werden dann durch eine stetige Kurve verbunden, deren Koordinaten für jeden zwischenliegenden Punkt die Werte von x und y angeben.

Das Ziehen der Kurve aus freier Hand gelingt nur geübten Zeichnern befriedigend¹⁾. Sehr brauchbare Ergebnisse erhält man aber, wenn man zunächst den annähernden Lauf der Kurve mit der Hand in leisen Strichen skizziert und dann mit Hilfe von Kurvenlinealen kürzere Gebiete derselben folgeweise auszieht.

Der Anfänger erleichtert sich das Skizzieren durch folgendes ziemlich primitives Verfahren, welches auf der Tatsache beruht, daß das menschliche Auge und die Muskulatur der Hand meistens noch die Unstetigkeit der zweiten, manchmal sogar die des dritten Differentialquotienten empfinden. Man legt das Millimeterpapier, auf welchem die Punkte bzw. Rechtecke mit Tinte oder Tusche eingetragen sind, so, daß die Reihe ihre konkave Seite der zeichnenden aufgestützten rechten Hand zukehrt. Darauf verbindet man durch häufig wiederholtes ziemlich rasches Hin- und Herfahren in kurzen leichten Strichen mit einem nicht zu harten zugespitzten Bleistift die Punktreihe zu einer kontinuierlich verlaufenden Kurve, die etwa 1 mm breit ausfallen wird. Durch die häufige, immer wiederkehrende Bewegung werden alle Unebenheiten der Kurve von selbst ausgeglichen. Radiert man jetzt auf dem kontinuierlichen Bande mit einem weichen Radiergummi in gleichförmigen Strichen herum, bis die Kurve fast vollständig verschwunden ist, so bleiben vor allem die Punkte stehen, über die der Bleistift am häufigsten gegangen ist. Diese bilden die gewünschte stetige Kurve, die entweder mit leichter Muhe zunächst sauber überzeichnet, oder direkt mit dem Kurvenlineal ausgezogen wird.

Kurvenlineale sind mannigfaltig geschweifte, aus Holz, Ebonit oder anderen Materialien²⁾ gefertigte Lineale (Fig. 4 bis 6), die von Technikern gebraucht werden und in den Zeichenmaterialienhandlungen vorrätig sind. Man wählt sich einige mit Wendepunkten und möglichst flachen Kurven aus, die in gerade Endstücke auslaufen³⁾.

Noch ausgiebiger sind Lineale aus dünnem Stahl, welche mit einem Rücken von Blei oder Kupfer versehen sind und sich in beliebige, sehr

¹⁾ Über das Durchziehen gerader Linien siehe Seite 33

²⁾ Das „Helios“-Material von Gebr. Wichmann in Berlin ist ein Gemisch von Kautschuk und Messingspänen und verzieht sich nicht.

³⁾ Zum Beispiel „Eisenbahnkurven mit Tangente“ (Fig. 4) Ohne geraden Auslauf Fig. 5, ferner Schiffsbaulineale (Fig. 6), auch „Burneesterkurven“ aus Ellipsenstücken (Satz von 3 Stück 2 M.).

stetig verlaufende Kurven biegen lassen. Sie werden gleichfalls von den Technikern benutzt. Man kann sie sich selbst herstellen, wenn man ein geeignetes Stahlband an einem Rande mit einem umgelegten Blei-

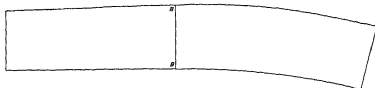


Fig. 4.

oder Kupferstreifen versieht, den man leicht anhämmert. Der steife Rand dient zur Erhaltung der geformten Kurve, die Stahleinlage bewirkt, daß die Kurve stetig verläuft und keine Ecken und Brüche erhält. Man halt am besten ein dünneres Lineal für stark gekrümmte Kurven

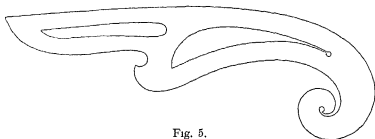


Fig. 5.

und ein stärkeres für geringere Krümmungen bereit. Solche Lineale sind nur für kürzere Kurvenstücke geeignet, da sie für längere nicht genügend Steifigkeit besitzen. Mannigfache im Handel vorhandene Vorrichtungen, um Stahlblechlineale zu versteifen, scheinen bisher den

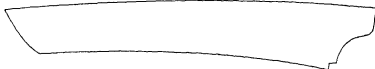


Fig. 6.

Zweck noch nicht ganz zu erreichen. Dagegen haben sich „biegsame Kurvenlineale“ aus einer halb elastischen, zähen Pech- oder Guttaperchamasse in vielen Fällen als sehr brauchbar erwiesen. Es gibt ein schwach- und ein stärkergekrümmtes.

In manchen Fällen ist es vorteilhaft, sich ein Kurvenlineal ad hoc zu improvisieren. Hierzu sticht man die skizzierte Kurve auf ein Stück

steifen Kartons sauber durch. Die Reihe von Stichen (gegenseitiger Abstand ca. 2 mm) wird mit einer Schere zu einer kontinuierlichen Kurve ausgeschnitten, welche als Kurvenlineal zur Vereinigung der ursprünglichen Punktenreihe dient. Bei sorgfältigem Schneiden mit der Schere findet wieder ein automatischer Ausgleich der Unebenheiten statt. Das Kartonlineal ist sofort nach der Herstellung zu verwenden, da Karton sich leicht verzieht.

Neben der Darstellung in rechtwinkligen Koordinaten ist in manchen Fällen der Gebrauch von Dreieckskoordinaten oder von Nomoogrammen¹⁾ zweckmäßig. Mit solchen graphischen Methoden hat man sich durch häufigen Gebrauch möglichst vertraut zu machen. Sie dienen nicht nur für den eben dargelegten Zweck, sondern sind wichtige Hilfsmittel der Forschung in unbekannten Gebieten. Insbesondere ergeben sich häufig wertvolle Aufschlüsse, wenn man den relativen Maßstab von x und y ändert oder an Stelle dieser Größen irgendwelche Funktionen (Quadrat, Reziprokes, Logarithmus usw.) in das Koordinatennetz²⁾ einträgt.

Auch die häufig auftretende Aufgabe, aus zwei empirischen Kurven $y = f(x)$ und $y = \varphi(z)$ die gesuchte Beziehung zwischen x und z zu finden, wird auf graphischem Wege gelöst, indem man die Wertepaare x, z aufsucht, die dem gleichen y entsprechen³⁾.

Bestimmung unbekannter Konstanten auf graphischem Wege. Meist handelt es sich darum, die Bezeichnung

$$y = \varphi(x, A, B, C \dots)$$

auf Grund der experimentell gefundenen Ergebnisse zahlenmäßig auszudrücken. Gewöhnlich wird die Gestalt der Funktion φ gegeben sein, und es handelt sich nur darum, die Zahlenwerte der Konstanten $A, B \dots$ zu ermitteln.

Die ausführliche Behandlung dieses und verwandter Probleme ist in den Seite 25 und 29 zitierten Werken gegeben. An dieser Stelle sollen nur einfachere Methoden besprochen werden. Am einfachsten und anschaulichsten sind die graphischen Verfahren. Die Verfahren beruhen alle darauf, daß man die Funktion φ graphisch darstellt und mit der

¹⁾ Vgl. das vortreffliche Buch von M. v. PIRANI, Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik (Goeschen, Nr. 728), wo auch Literaturangaben.

²⁾ Schleicher und Schüll, Duren (Rheinland), ferner Gebr. Wichmann, Berlin, Karlstr., liefern Koordinatenpapier mit logarithmischer bzw. Dreieckseinteilung. Zu beziehen direkt oder durch Zeichenwarengeschäfte.

³⁾ Vgl. z. B. Schaum, Photochemie und Photographie (J. A. Barth, Leipzig 1908), S. 227, oder L. A. Jones, Journ. Franklin Inst. 190 39 (1920).

experimentell gefundenen Reihe von Punkten zu möglichst gutem Zusammenfallen bringt.

1. Es sei $y = A + Bx$ (Gerade). Durch Ritzen oder Ätzen versieht man eine Glasplatte (siehe weiter unten: Teilungen auf Glas; das Ätzen in Glas) mit einem geraden Strich¹⁾, den man auf die in Koordinatenpapier eingetragene Punktreihe legt. Unter Berücksichtigung des Seite 28 und 29 Gesagten bringt man die gerade Linie zu möglichst guter Anpassung an die Punktreihe. Wenn die Lage der Geraden etwa durch Feststellung der Koordinaten zweier ihrer Punkte festgelegt ist, läßt sich mit leichter Muhe A ($= y_{x=0}$) und B ($= \frac{y - A}{x}$) durch Abzählen der Millimeter bestimmen. Natürlich wird man, um Platz zu sparen, nötigenfalls wieder alle x - und y -Werte je um einen konstanten Betrag verkleinern.

2. $y = A + Bx + Cx^2$ (Parabel). Erstes Verfahren. Man zeichnet auf Koordinatenpapier eine Schar von Parabeln $y_1 = \gamma \xi^2$ mit verschiedenen Werten von γ (2; 1; 0.5, 0.2 usw.) und überträgt die Reihe der Punkte x, y (oder besser Rechtecke, nach Seite 28) sowie die Richtung der Koordinatenachsen auf ein Stück Pauspapier. Die Punkte werden nach Seite 28 durch eine kontinuierliche Kurve verbunden; hierauf legt man das Pauspapier auf das Parabelsystem so, daß die beiden Koordinatensysteme vollkommen parallel sind, und verschiebt das Pauspapier parallel zu sich selbst, also ohne Drehung, so lange, bis die Punktreihe möglichst gut in den Parabelfacher hineinpaßt. Sollte die Punktreihe sich keiner der ausgezogenen Parabeln anschmiegen, sondern zwischen zwei liegen, so kann man den Wert von γ entweder nach Augenmaß interpolieren, oder indem man an mehreren Stellen die Vertikalentfernungen bis zu den benachbarten Parabeln mißt. Unter Umständen zeichnet man noch einige Parabeln mit entsprechenden γ -Werten. Auf dem Pauspapier wird noch die Lage des Parabelscheitelpunkts markiert und in das ursprüngliche Koordinatensystem übertragen. Nach den bekannten Lehrsätzen der analytischen Geometrie²⁾ unter Berücksichtigung

¹⁾ Bequemer ist es, den Strich in die Gelatineschicht z. B. einer fixierten oder vollständig abgeschwachten photographischen Platte zu ritzen. Weniger brauchbar (wegen Verziehung) sind als durchsichtige Träger Cellon, Celluloid (z. B. photographischer Film) und steifes Pauspapier. Auch ein gespannter gleichmäßiger Faden oder sehr dünner, weicher Draht sind brauchbar.

²⁾ Vgl. z. B. die vorzügliche „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften“ von W. Nernst und A. Schönflies, 10. Aufl. 1923. München, R. Oldenbourg. Ferner L. Michaelis, Einführung in die Mathematik, 2. Aufl. 1923. Berlin, J. Springer. — G. Helm, Grundlehren der höheren Mathematik, 1910. Leipzig, Akad. Verl.-Ges. — J. Perry, Practical Mathematics, 1907. London, Wyman u. Sons.

3. Ostwald-Luthi, Messungen. 4. Aufl.

des Maßstabes von x und γ erhält man dann leicht die Konstanten A, B, C .

Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Zahlenbeispiel Seite 27 ist in Fig. 7 dargestellt. Es ergibt sich:

$$\xi = x - 17,0^0; \quad \eta = y - 1,2250, \quad \gamma = 1,60 \cdot 10^{-5}$$

und hieraus

$$\gamma = 1,2296 - 5,44 \cdot 10^{-4}x + 1,6 \cdot 10^{-6}x^2.$$

Dieses Verfahren ist bei einer gewöhnlichen quadratischen Gleichung zu umständlich, bei komplizierten Gleichungen dagegen häufig das allein anwendbare.

3. $y = A + Bx + Cx^2$ (Parabel). Zweites Verfahren. Man subtrahiert von sämtlichen x -Werten den Wert x_1 und von sämtlichen y -Werten den Wert y_1 . Geometrisch bedeutet das, daß der Anfangspunkt des Koordinatensystems in den Punkt $x_1 y_1$ verlegt wird¹⁾. Die neuen Koordinaten, die ξ, η bezeichnet werden sollen, sind durch eine Gleichung $\eta = a + \beta\xi + C\xi^2$ verbunden, worin a eine sehr kleine Größe ist. Denn es ist

$a = (A + Bx_1 + Cx_1^2 - y_1)$; ferner

ist $\beta = (2Cx_1 + B)$. Man trägt $\frac{\eta - a}{\xi}$ (oder rechnerisch bequemer $\frac{\eta}{\xi} - \frac{a}{\xi}$) und ξ für verschiedene Werte von a in ein Koordinatennetz ein. Für den richtig gewählten Wert von a sollte die Punktreihe eine Gerade sein, denn

$$\left(\frac{\eta - a}{\xi}\right) = \beta + C\xi.$$

Mittels der Glasplatte mit eingeritzter Geraden sucht man den besten Wert von a aus; ermittelt nach (1) β und C und berechnet hieraus B . Man zeichnet dann die Parabel $y = Bx + Cx^2$ auf Millimeterpapier, anderseits die experimentelle Punktreihe nebst ihren Koordinatenachsen auf Pauspapier. Dieses verschiebt man abszissenrichtig parallel

¹⁾ Vgl. vorige Fußnote.

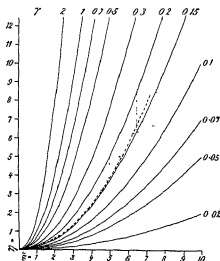


Fig. 7

mit sich in der Ordinatenrichtung auf der Parabel bis zur besten An-
schmiegung der Punkte an die Parabel. Der Wert von A läßt sich dann
direkt ablesen.

Nach diesem Verfahren ist für das Zahlenbeispiel die Formel gefunden:

$$y = 1,2307 - 5,77 \cdot 10^{-4}x + 1,60 \cdot 10^{-5}x^2.$$

In Fig. 8 ist die entsprechende Kurve graphisch dargestellt und
bis $x = 0$ und $x = 100$ extra-
poliert.

4. $y = A + Bx + Cx^2$ (Pa-
ra-
bel). Drittes Verfahren.
Man trägt die Neigung der
Sehnen $\frac{y_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}}$ als Funktion
der mittleren Abszisse in Ko-
ordinatenpapier ein und legt
nach (1) durch die Punktreihe
die beste Gerade $\eta = \beta + \gamma\xi$.
Hieraus ergibt sich $B = \beta$ und
 $C = \gamma_{-2}$. Den Wert von A
findet man wie bei 3. beschrie-
ben und erhält auf diese Weise

$$y = 1,2320 - 6,6 \cdot 10^{-4}x + 1,67 \cdot 10^{-5}x^2$$

5. $y = A + Bx^0$ (Parabel
 C -ter Ordnung). Die Glei-
chung läßt sich in die Gestalt $\log(y - A) = \log B + C \log x$ bringen. Setzt
man η für $\log(y - A)$ und ξ für $\log x$, so hat man die unter (1) behandelte
Form einer geraden Linie. $\eta = (\log B) + C\xi$. Man sucht durch gra-
phische Extrapolation einen angenäherten Wert von A und zeichnet mit
verschiedenen benachbarten A -Werten eine Schar von Punktreihen, in
denen $\log(y - A)$ die Ordinaten, $\log x$ die Abszissen sind. Man sucht
dann nach (1) die beste Gerade, welche die Punkte verbindet, und liest
mit leichter Muhe $\log B$ und C ab. Man beachte beim Anpassen der
Geraden, daß für kleine Werte von $(y - A)$ die Abweichungen des Lo-
garithmus (im allgemeinen) viel größer sein dürfen als für große. Es
wird daher unter Umständen zweckmäßig sein, zu allen y -Werten einen
konstanten Betrag hinzuzuaddieren.

Berechnet man nach diesem Verfahren die Zahlen des Beispiels
Seite 27, so findet man, daß sie recht gut durch die Formel

$$y = 1,2243 + 4,61 \cdot 10^{-7}x^{2,70}$$

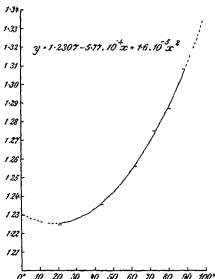


Fig. 8.

dargestellt werden. In Fig. 9 ist diese Funktion graphisch dargestellt und wieder bis $x = 0$ und $x = 100$ verlängert. Ein Vergleich der Fig. 8 und 9 zeigt, daß ein und dieselbe Punktreihe durch ziemlich verschiedene Funktionen dargestellt werden kann; man sieht aber auch, wie verschieden die Resultate einer Extrapolation, d. h. einer Verlängerung der Kurve über das direkt gemessene Gebiet hinaus, sein können.

Wenn große Genauigkeit angestrebt wird, wird man zu einer rechnerischen Kontrolle der graphischen Interpolation greifen. Man bestimmt die Abweichungen im

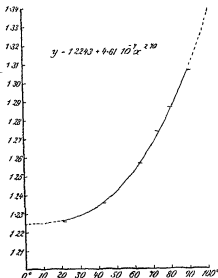


Fig. 9.

Sinne der Ausführungen Seite 17 und verändert die Konstanten nacheinander so lange, bis die Summe der Quadrate der Abweichungen einen möglichst kleinen Wert hat. Vgl. die auf Seite 25 erwähnten Werke über Ausgleichsrechnung.

Häufig ist die Funktion φ nur in Gestalt einer nicht integrierbaren Differentialbeziehung¹⁾ bekannt. Man wird dann aus den experimentell gefundenen Werten diese Differentialbeziehung abzuleiten haben, und zwar entweder aus den direkt gefundenen Zahlen oder aus den interpolierten Werten. Geübte Zeichner können

die Differentiation auch graphisch ausführen durch Anlegen eines Lineals an die interpolierte Kurve. Erleichtert wird das Tangenziehen durch

¹⁾ Ältere „Integraltafeln“ von Hirsch (1810) und von Minding (1849), neuere von G. Petit Bois, Tafeln unbestimmter Integrale (Teubner, Leipzig 1906, 8 Mark). „Bestimmte Integrale“ sind zusammengestellt von Bierens de Haan. Neben anderem mathematisch Wertvollen findet sich eine recht reichhaltige Zusammenstellung von unbestimmten und bestimmten Integralen sowie integrierbaren Differentialgleichungen im 2. Teil von Uppenboin's Kalender für Elektrotechniker (Verlag Oldenbourg, Preis etwa 5 Mark). Über Differentialgleichungen siehe Forsyth (Vieweg, 2. Aufl. 1912, Preis 22 Mark). Über partielle Differentialgleichungen: H. Weber-Riemann (5. Aufl. 1910—11, Preis 30 Mark). Dort auch zahlreiche Anwendungen auf physikalisch-chemische Fragen. Über angenäherte Integration, Interpolation, Differentiation empirischer Funktionen usw. siehe außer den auf Seite 25 und 33 zitierten Werken von Mellor

Verwendung zweier rechtwinklig sich kreuzender Linien, die in einen ebenen, durchsichtigen Trager (Glas, Celluloid) eingeritzt oder eingezätzt sind.

Ist die Gestalt der Funktion überhaupt nicht bekannt, und handelt es sich nur darum, eine rein empirische Interpolationsformel zu finden, so wird man probeweise diese oder jene Funktion ansetzen: Das Auffinden einer geeigneten Funktion ist Sache der Erfahrung und des Glucks¹⁾. Am bequemsten sind die Funktionen $y = A + Bx + Cx^2$ und $y = A + Bx^C$, ferner $y = A + B \cdot e^{Cx}$ (oder $\log(y - A) = \log B + C \cdot x$).

Häufig ergeben sich überraschend übersichtliche Verhältnisse, wenn statt der ursprünglichen Variablen irgendwelche Funktionen derselben (Logarithmus, Quadrat, Kubus, Reziprokes usw.) in das Koordinatennetz eingetragen werden.

Manchmal genügt es, wenn der relative Maßstab der Variablen verändert wird, um eine starke Veränderung im Habitus der Kurve zu erzielen. Dies gibt Fingerzeige für die Gestalt der Funktion φ .

Der Anfänger tut überhaupt gut, wenn er die einfachsten Funktionen in Kurvenform aufzeichnet, den Habitus (Maxima resp. Minima, Wendepunkte, Asymptoten, Grenzwerte, Krümmung) sich merkt und den Einfluß der Konstanten auf diesen Habitus ausprobiert.

Bestimmung unbekannter Konstanten durch Rechnung. Das rein rechnerische Verfahren, um die Konstanten $A, B \dots$ in der Gleichung $y = \varphi(x, A, B \dots)$ zu bestimmen, gründet sich auf folgende Überlegung.

Die Gestalt der Funktion φ sei bekannt resp. sei probeweise angesetzt. Liegen dann n Wertepaare x, y experimentell vor, so erhält

und Nernst-Schonflies insbesondere H. v. S. *Praktische Analysis* (2. Aufl. 1923. Preis 6 Mark). Dasselbst graphische und rechnerische Methoden. Ferner C. Runge, *Graphische Methoden* (2. Aufl. 1919 Preis 6 Mark); O. Pröbß, *Graphisches Rechnen* (Aus Natur u. Geisteswelt Bd. 708, Preis 1,80 Mark); A. Willers, *Graphische Integration* (Samml. Göschen Nr. 801); C. Runge und A. König, *Numerisches Rechnen* (Springer 1924 Preis 16,50 Mark); H. Bruns, *Grundlinien des wissenschaftlichen Rechnens* (1903. Preis 3,50 Mark) Wo nicht anders angegeben Teubners Verlag

Von Nutzen kann häufig sein O. Burklen, *Mathematische Formelsammlung* (Samml. Göschen Nr. 51).

¹⁾ Vgl. A. Steinhäuser, *Die Lehre von der Aufstellung empirischer Formeln*. (Teubner, Leipzig 1889.) Hierbei können unter Umständen von Nutzen sein die Funktionentafeln mit Formeln und Kurven von E. Jahnke und F. Emde (Teubner, Leipzig 1909), sowie (insbesondere in der chem. Kinetik) die Tafeln abgeleiteter Exponentialfunktionen von W. Lash Miller und T. R. Rosebrugh (University of Toronto Studies No. 43, 1904).

man durch Einsetzen in die obige Funktion n unabhängige Gleichungen, in denen $x_1 y_1, x_2 y_2$ usw. die Rolle bekannter Koeffizienten, $A, B, C \dots$ die Rolle der zu bestimmenden Unbekannten haben. Wenn m Unbekannte zu bestimmen sind, genügen m Gleichungen, die übrigen $n - m$ sind überzählig. Um die wahrscheinlichsten Werte von $A, B, C \dots$ zu erhalten, führt man sämtliche möglichen Kombinationen zu m zwischen den n Gleichungen aus und erhält je $\frac{n \cdot (n-1) \dots (n+1-m)}{1 \cdot 2 \dots m}$ Werte

für $A, B, C \dots$. Aus diesen werden unter Berücksichtigung der wahrscheinlichen Fehler und der Gewichte nach Seite 5 und 6 die Mittelwerte von $A, B \dots$ berechnet.

Es ist leicht auch ohne Rechnung zu ersehen, daß Kombinationen aus nahe benachbarten Wertepaaren ein geringeres Gewicht haben müssen, als solche aus weit auseinanderstehenden. Man wird daher häufig besser tun, dicht benachbarte Messungspaare durch Interpolation zu einem einzigen Wertepaar von x und y zu vereinigen und so die Zahl der Gleichungen zu verringern.

In den Fällen, wo die Gestalt der Funktion φ nur probeweise angesetzt wurde, oder wo es sich gerade um die experimentelle Prüfung der theoretisch vermuteten Beziehung φ handelt, wird man zweckmäßig anders verfahren. Sollen z. B. 3 Konstanten ($m = 3$) bestimmt werden, so wird man nacheinander die Wertepaare 1, 2, 3; 2, 3, 4; 3, 4, 5 usw. zur Berechnung benutzen. Schwanken die so gefundenen Werte von A, B und C unregelmäßig um Mittelwerte, so ist die vermutete Beziehung innerhalb der Versuchsfehler anwendbar. Zeigt sich dagegen ein „Gang“, so ist dies ein Zeichen, daß die vermutete Gestalt von φ nicht streng gültig ist.

Häufig ist der Einfluß einer oder einiger Konstanten auf y viel geringer als der der übrigen. Es genügt dann häufig, für diese wenig einflußreichen zunächst leicht zu findende Annäherungswerte zu setzen und die Rechnung nur in bezug auf die übrigen durchzuführen.

Wenn angenäherte Werte der Konstanten bekannt sind, vereinfacht sich die Rechnung bedeutend. Man ändert die Konstanten einzeln um geringe Beträge und untersucht, ob die Summe der Quadrate der Abweichungen (im Sinne der Ausführungen Seite 29) zu- oder abnimmt. Diese Summe soll möglichst klein sein (Näheres in den Seite 29 zitierten Werken).

Rechnerische Bestimmung der Konstanten. Lineare Abhängigkeit.

Wenn $y = A + Bx$ und wenn x mit relativ viel kleineren Fehlern behaftet ist als y , so führen die obigen Bedingungen zu

einer geschlossenen Gleichung. Die wahrscheinlichsten Werte von A und B sind¹⁾ (n = Anzahl der Wertepaare)

$$A = \frac{\sum x \sum xy - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}; \quad B = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}.$$

Wenn y viel genauer bestimmt ist als x , gelten die Formeln

$$A = \frac{\sum x \cdot \sum y^2 - \sum y \sum yx}{\sum y \cdot \sum x - n \sum yx}; \quad B = \frac{(\sum y)^2 - n \sum y^2}{\sum y \cdot \sum x - n \sum yx}.$$

Wenn y und x angenähert gleich genau bestimmt sind, nimmt man das (arithmetische oder geometrische) Mittel aus beiden A - bzw. B -Werten.

$$\text{Letzteres hat die Gestalt } B_m = \sqrt{\frac{(\sum y)^2 - n \sum y^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}}.$$

Natürlich wird man stets alle y und x um konstante Beträge zu kürzen suchen.

Lineare Abhängigkeit, konstante Intervalle. Wenn x um konstante Beträge Δx wächst und wieder wesentlich genauer bestimmbar als y ist, so läßt sich die Konstante B nach der einfachen Formel bestimmen:

$$B = 6 \frac{(n-1)(y_n - y_1) + (n-3)(y_{n-1} - y_2) + \dots}{n(n^2 - 1) \Delta x}.$$

Wenn n , die Zahl der Wertepaare, eine ungerade Zahl ist, so hat die mittelste Beobachtung keinen Einfluß auf das Resultat.

Quadratische Abhängigkeit. $y = A + Bx + Cx^2$. Auch dieser Fall läßt sich in geschlossener Form berechnen, allerdings streng genommen nur unter der Voraussetzung, daß der Fehler von x viel kleiner als der von y ist. Um bei der recht umständlichen Rechnung allzu große Zahlen zu vermeiden, setzt man $y = \eta + Y$ und $x = \xi + X$ und wählt die Konstanten Y und X so, daß $Y \approx \frac{\sum y}{n}$ und $X \approx \frac{\sum x}{n}$ (n = Zahl der Wertepaare x, y). Man berechnet zunächst a, β und C , dann A und B aus den 5 Gleichungen

$$\begin{aligned} \sum \eta - an - \beta \sum \xi - C \sum \xi^2 &= 0 \\ \sum \xi \eta - a \sum \xi - \beta \sum \xi^2 - C \sum \xi^3 &= 0 \\ \sum \xi^2 \eta - a \sum \xi^2 - \beta \sum \xi^3 - C \sum \xi^4 &= 0 \\ B &= \beta - 2CX \\ A &= a + Y - BX - CX^2 \end{aligned}$$

Korrekturen. Die systematischen Fehler der Methode und der Apparate werden durch Anbringen von Korrekturen berücksichtigt.

¹⁾ Vgl. die auf S. 25 und 29 angeführten Werke, bes. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik.

Die Berücksichtigung aller erkannten systematischen Fehlerquellen ist häufig eine sehr zeitraubende und muhsame Arbeit, die nur dort am Platze ist, wo große Genauigkeit angestrebt wird. Andererseits kann die Unterlassung der wichtigsten Korrekturen zu Abweichungen im Resultat führen, die die zufälligen Fehler des Resultats resp. die angestrebte Genauigkeit überschreiten. Im allgemeinen wird man daher alle die Korrekturen anbringen, deren Einfluß auf das Resultat (nach Seite 19 ff. berechnet) gleich oder größer als etwa $\frac{1}{3}$ des zufälligen Fehlers ist.

Über die Auffindung und Elimination der systematischen Fehler der Methode ist bereits Seite 15 und 24 Verschiedenes gesagt. Insbesondere die Seite 22 erwähnten Verfahren, um den Einfluß selbst unbekannter systematischer Fehler durch „Parallelversuche“ an gut bekannten und definierten Objekten zu verringern, wird man häufig anwenden können, wie das bei der Beschreibung der einzelnen Meßverfahren wiederholt gezeigt werden wird. Die Meßmethoden sind dann „Differenz“- oder „Relativ“-Methoden.

Das Verfahren, um die Teilungsfehler eines Meßinstrumentes zu bestimmen („Eichung“ oder „Kalibrierung“), besteht im allgemeinen darin, daß ein Objekt, dessen Unveränderlichkeit in bezug auf die gemessene Größe sicher ist (oder dessen Veränderlichkeit man genau kennt), an verschiedenen Stellen des geteilten Instruments gemessen wird; die Abweichungen dieser verschiedenen Messungen voneinander geben den Betrag der Fehler zu erkennen.

Der systematische Plan einer Korrekturenuntersuchung ist je nach dem Falle verschieden; die Aufgabe ist dabei stets, mit einem Minimum von Arbeit ein Maximum von Genauigkeit zu erreichen. Einzelne typische Fälle werden später ausführlich geschildert werden.

Bei Instrumenten, bei denen durch Zusammenfügung einzelner individueller Stücke der Meßbetrag erreicht wird (Gewichtssätze, Widerstandssätze u. dgl.), handelt es sich um eine begrenzte Anzahl von Verbesserungen, nämlich um so viele, als Stücke vorhanden sind. In diesem Falle wird der Plan so entworfen, daß experimentell so viele unabhängige Gleichungen zwischen den Stücken (nämlich $n - 1$, wenn n die Anzahl der Stücke ist) erlangt werden, als zur Ermittlung der Beziehung zwischen den Stücken erforderlich sind. Ist weiter keine Beziehung (z. B. eine Normaleinheit) gegeben, so setzt man ein beliebiges Stück, wohl auch die Summe sämtlicher Stücke, gleich dem Nominalwert und berechnet dann mittels der experimentellen Feststellungen den wahren Wert jedes einzelnen Stückes; der Unterschied: wahrer Wert minus Nominalwert gibt dann die Korrektur des Stückes, d. h.

die Größe, die zu dem Nominalwert gefügt werden muß, um den wahren Wert zu ergeben. Ist eine Normaleinheit gegeben, so stellt man durch einen weiteren Versuch das Verhältnis zwischen ihr und dem nominell gleichen Stück fest und bezieht hierauf die übrige Rechnung.

Wenn die Möglichkeit nicht gegeben ist, die Meßgröße aus Stücken zusammenzufügen, so muß das Instrument fortlaufend geteilt sein und zwar ist, ganz besondere Umstände ausgenommen, die Teilung stets in gleichen Abständen zu bewirken. Die Korrektur kann sich dann nicht auf jedes einzelne Intervall erstrecken. Man faßt vielmehr eine größere Anzahl von Intervallen, 10, 50, 100, zu einer Einheit zusammen und ermittelt für diese auf ähnliche Weise die Korrekturen. Das weitere Verfahren beruht auf der Voraussetzung, daß die Fehler sich langsam und stetig ändern. Bestimmt man daher für eine gewisse Anzahl von Stellen der Teilung die Fehler, d. h. die Abweichung vom Sollwert, so ist man berechtigt, die Fehler für die zwischenliegenden Stellen unter der Voraussetzung zu schätzen, daß sie sich den gemessenen stetig anschließen, d. h. sie zu interpolieren. Diese Voraussetzung ist von Fall zu Fall zu prüfen.

Je nach dem relativen Betrage der Fehler wird man die Interpolation mehr oder weniger eingehend durchführen. Sind die Abweichungen sehr gering und sehr regelmäßig, so kann man annehmen, daß zwischen den untersuchten Punkten der Fehler sich proportional ändern wird. Ist im Punkt a der Fehler gleich α , und im Punkt b gleich β , so ist für einen zwischenliegenden Punkt c der Fehler γ gegeben, indem man einen Wert zwischen α und β sucht, dessen Abstände von α und β sich ebenso verhalten wie die Abstände des Punktes c von a und b . Hat also ein Thermometer bei 10° den Fehler $+0.23$ und bei 20° den Fehler $+0.11$, so hat es bei 13° den Fehler $+0.19$.

Diese einfache Proportionsrechnung muß in Fällen, wo der Fehler beträchtlicher ist, oder genauer berechnet werden soll, durch eine etwas wahrscheinlichere Annahme ersetzt werden, indem man eine Funktion sucht, welche die Fehler stetig darstellt und eine Berechnung der Zwischenwerte gestattet. Hier ist es bei weitem am zweckmäßigsten, nicht rechnend, sondern zeichnend diese Funktion zu entwerfen und der Zeichnung die interpolierten Werte zu entnehmen.

Man macht gegen dieses Verfahren häufig den Einwand, es sei willkürlich. Doch sind die bei rechnerischer Interpolation gemachten Annahmen (ohne welche überhaupt keine Interpolation möglich ist), wie z. B. die Annahme, daß drei aufeinanderfolgende Punkte in einer Parabel liegen, ebenso willkürlich, und das Zeichenverfahren hat daneben den sehr großen Vorteil der Schnelligkeit und Übersichtlichkeit.

Benutzung der Korrekturen. Hat man die Korrekturen einer Teilung ermittelt, so ist jeder Ablesung an derselben der Wert der Korrektur an der fraglichen Stelle unter Berücksichtigung des Zeichens hinzuzufügen. Das Zeichen wird so gewählt, daß die Hinzufügung der Korrektur zur Ablesung am Instrument den richtigen Wert ergibt.

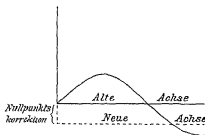


Fig. 10

Sind die abgelesenen Strecken z. B. kleiner als die wahren Entfernungen, so ist die Korrektur positiv zu notieren und umgekehrt.

Haben die Korrekturen kleine Werte, so ist es am besten, sie, wenn es sonst angeht, unmittelbar an den zugehörigen Stellen der Teilung zu notieren. Andernfalls schreibt man sie auf einen geeigneten Streifen Papier oder dünner Pappe, welchen man neben dem Instrument so anbringt, daß neben jeder Stelle die zugehörige Korrektur zu finden ist. So lege man z. B., wenn eine Bürette korrigiert ist, sie auf den Tisch, daneben einen 2 cm breiten Streifen aus starkem Papier von der Länge der Bürette, und schreibe neben jedem Kubikzentimeterstrich die Korrektur auf das Papier. Beim Gebrauch der Bürette hängt der Streifen in richtiger Lage daneben und jede Ablesung wird, bevor man sie niederschreibt, durch Anbringung der Korrektur auf den richtigen Wert reduziert. Will man sich gegen etwaige Versehen schützen, so kann man zur Sicherheit die unmittelbare Ablesung und daneben den korrigierten Wert hinschreiben und hat dann die Möglichkeit späterer Kontrolle. Bei besonders wichtigen Messungen wird man diese Vorsicht beobachten, bei laufender Arbeit wird sie wohl meist entbehrlich sein.

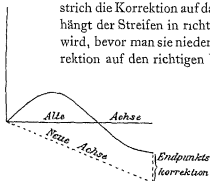


Fig. 11

Muß größere Sorgfalt auf die Korrekturen verwendet werden, so notiert man die rohen Ablesungen und führt die Korrekturrechnung am besten mit Hilfe der Kurve durch.

Mehrfache Korrekturen. Wenn ein Nullpunkt in der Bezifferung des Instruments vorhanden ist, der im übrigen willkürlich ist (wie z. B. an einem Maßstabe oder einer Kreisteilung), so setzt man den Fehler des Nullpunktes gleich Null und bezieht alle Abweichungen auf diese

Voraussetzung. In manchen Fällen, z. B. bei Thermometern, sind dagegen Anfangs- und Endpunkt anderweitig bestimmt. Gewöhnlich zerfällt dann die Ausführung der Korrektur in zwei Teile. Man bestimmt zunächst die Teilungsfehler mit Bezug auf den Nullpunkt und sodann den absoluten Fehler des Nullpunktes; letzterer wird den erstgefundenen Fehlern mit Rücksicht auf das Zeichen hinzugefügt.

In anderen Fällen ist der Nullpunkt willkürlich, dagegen wird der Endpunkt anderweitig be-

stimmt. Dann müssen allen zwischenliegenden Korrekturen Werte hinzugefügt werden, welche proportional dem Abstände vom Nullpunkt zunehmen und entsprechende Bruchteile der Endkorrektur sind.

Haben endlich Anfangs- und Endpunkt beide noch besondere Korrekturen zu erfahren, so müssen beide eben angegebenen Ergänzungen gleichzeitig ausgeführt werden, d. h. es muß zu jedem Wert die Korrektur des Nullpunktes plus einem dem Abstände von diesem proportionalen Bruchteil des Unterschiedes zwischen der Korrektur des Anfangs- und Endpunktes hinzugefügt werden.

Bei der graphischen Interpolation der Korrekturkurve stellen sich diese Zusätze als Änderungen der Abszissenachse dar. Im ersten Falle wird sie parallel sich selbst um ein Stück verlegt (Fig. 10), im zweiten um den Anfangspunkt so gedreht, daß ihr Endpunkt auf den entsprechenden Wert fällt (Fig. 11), im dritten Falle tritt Verlegung und Drehung gleichzeitig ein (Fig. 12).

Da die Ablesung der Korrektur von der neuen Abszissenachse aus unbequem ist, indem man Summen aus je zwei einzeln abzulesenden Anteilen bilden muß, so ist es weit zweckmäßiger, erst die neue Abszissenachse zu bestimmen und die Fehler alsdann in bezug auf diese einzutragen; die endgültigen Korrekturen sind dann von der gewöhnlichen Nullachse aus abzulesen. Die Fig. 10 bis 12 nehmen dann die Gestalt der Fig. 13 bis 15 an.

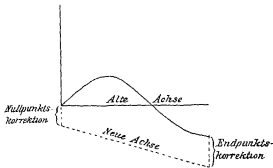


Fig. 12.

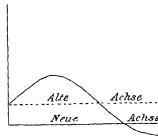


Fig. 13

Man erledigt auf diese Weise die Summierung beider Korrekturgruppen ein für allemal.

Regeln für das Zahlenrechnen¹⁾. Rechnungen werden im allgemeinen mit einer Stelle mehr durchgeführt, als die Genauigkeit der Messungen ergibt. Bei Additionen und Subtraktionen sind die absoluten Werte der Fehler maßgebend, bei Multiplikationen und Divisionen die relativen. Der Fehler des Ergebnisses wird dabei von dem größten

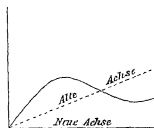


Fig. 14.

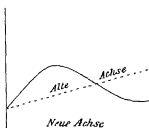


Fig. 15.

Fehler der an demselben beteiligten Summanden und Faktoren bestimmt. Sind z. B. zwei Strecken zusammenzusetzen, von denen eine zu 205,3 cm, die andere zu 0,2869 cm bekannt ist, so wird man die Summe nicht auf

$$\begin{array}{r} 205,3 \\ 0,2869 \\ \hline 205,5869 \end{array}$$

ausrechnen, sondern man darf nur für etwaige weitere Rechnungen 205,59 nehmen, oder als Ergebnis 205,6 schreiben, wenn nicht weiter gerechnet werden soll. Denn die Zahl der Stellen in einem experimentellen Ergebnis soll stets gleichzeitig die Grenze der Genauigkeit angeben, derart, daß die vorletzte Stelle als sicher, die letzte als unsicher gilt. Nur für ausgedehntere und besondere rechnerische Sorgfalt erfordernde Arbeiten nimmt man noch eine Stelle hinzu, kürzt aber das Resultat wieder wie angegeben. (Vgl. Seite 4 und 14.)

Einige Schwierigkeit macht die Kürzung der 5 in der letzten Stelle. Bei größeren Rechnungen ist es gut, wenn hierbei durchgehend irgendeine bestimmte Regel befolgt wird: entweder man betrachtet die 5 als größere Zahl und rundet nach oben ab (1,5; 2,5 ... auf 2; 3 ...)

¹⁾ Über eine Sammlung von Kunstgriffen beim Zahlenrechnen vgl. das kleine Werk von F. Rogel, *Das Rechnen mit Vorteil*, und Witting, *Abgekürztes Rechnen* (beide Teubner, Leipzig). Preis je 0,80 M.

oder man rundet „auf Gerade“ ab, d. h. 1,5 und 2,5 auf 2; 3,5 und 4,5 auf 4 usw.

Bei der Multiplikation und Division erlangt man auch nicht mehr brauchbare Ziffern, als der am ungenauesten bestimmte Faktor enthält. Es ist deshalb nur irreführend, in der gewöhnlichen Weise eine vollständige Multiplikation auszuführen, da man von dem Produkt doch nur höchstens die Hälfte der Ziffern brauchen kann. Ist beispielsweise der Radius r eines Kreises gleich 3,25 cm gefunden worden, so ist der Umfang desselben gleich 2π oder gleich $2 \wedge 3,25 \wedge 3,14159$. Von diesen Faktoren sind 2 und 3,14159 fehlerfrei, da sie absolute Zahlenkoeffizienten sind, 3,25 wird nach der angegebenen Regel einen Fehler von einigen Einheiten der letzten Stelle haben. Somit wird das Produkt der drei Zahlen auf einige Einheiten der dritten geltenden Ziffer genau sein, und alle folgenden Ziffern sind überflüssig. Statt also das Produkt auf 20,420335 auszurechnen, wird man $\pi = 3,14$ nehmen und damit 20,4 berechnen; alles Weitere ist vom Übel. Allenfalls wird man, wie erwähnt, bei längeren Rechnungen eine Ziffer mehr, also 20,42 benutzen.

Bei der Anwendung von Logarithmen ergibt sich diese Rechnungsart von selbst, indem man die Logarithmen mit einer Stelle mehr benutzt als die ungenaueste Zahl enthält. Multipliziert man aber in gewöhnlicher Weise, so erlangt man zu viele Ziffern, deren überflüssige Berechnung man sich durch abgekürzte Multiplikation ersparen kann. Das gleiche gilt für die Division.

Haben wir z. B. einen Skalenausschlag am Galvanometer gleich 235,6 mm gefunden, und wissen wir, daß ein Volt einen Ausschlag von 184,3 mm gibt, so kann die elektromotorische Kraft mit vier geltenden Ziffern berechnet werden. Die erforderliche Division wird dann folgendermaßen geführt:

Gewöhnliche Rechnung

$$\begin{array}{r} 235,6 \overline{) 184,3} = 1,278 \\ 184,3 \\ \hline 51,3 \\ 36,9 \\ \hline 14,4 \\ 12,9 \\ \hline 1,5 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 235,6 \overline{) 184,3} = 1,278 \\ 184,3 \\ \hline 5130 \\ 3686 \\ \hline 14440 \\ 12901 \\ \hline 15390 \\ 14744 \\ \hline 646 \end{array}$$

wobei man bei den einzelnen Teildivisionen fortlaufend eine Ziffer des Divisors weniger benutzt, indem man in jedem Produkt die letzte Ziffer rechts nach dem im Kopfe berechneten folgenden Wert abrundet.

Ebenso wird die Multiplikation ausgeführt, wobei die Ziffern des Multiplikators von links nach rechts genommen werden, statt wie häufig umgekehrt. Ein Beispiel wird jede weitere Erläuterung entbehrlich machen.

	Gewöhnliche Rechnung
28,341	28,341
552,69	552,69
<hr/> 14170,5	<hr/> 14170,5
1417,1	1417,05
56,7	56,682
17,0	17,0046
2,5	2,55069
<hr/> 15663,8	<hr/> 15663,78729

Die Gewöhnung an diese Art des Rechnens kann nicht dringend genug empfohlen werden; die gewöhnliche Art muß als unwissenschaftlich bezeichnet werden.

Einige Achtsamkeit beanspruchen die Anfangsziffern bei der Bestimmung der Anzahl geltender Ziffern. Haben wir z. B. $9,3 \times 1,45$ zu multiplizieren, so werden wir das Resultat nicht strikt der Regel nach mit nur zwei Ziffern gleich 13 schreiben, sondern mit dreien, nämlich 13,5. Denn betrüge der Fehler in der Zahl 9,3 z. B. eine Einheit, so wäre durch die Abkürzung des Produktes von dem vollständigen Wert 13,485 auf 13 ein viel größerer Fehler, nämlich einer von 3,7 % statt des ursprünglichen von 0,11 %, in das Resultat gebracht worden. Die Regel von dem Beibehalten der kleinsten geltenden Zifferzahl soll daher mit der Klausel gelten, daß zweizifferige Zahlen, deren erste Ziffer 5 oder mehr beträgt, als dreizifferige usw. gezählt werden. Das gleiche gilt für das Resultat. Zum Beispiel $0,92 \times 8,315 = 7,6$ als definitives Ergebnis, $= 7,65$ für weitere Rechnungen; $8,6 \times 0,543 = 4,67$ resp. 4,670.

Nullen vor dem Wert in echten Dezimalbrüchen werden nicht als geltende Ziffern gerechnet, 0,000058 hat nur zwei geltende Ziffern. Dagegen sind Nullen am Ende der Zahl hinzuschreiben, wenn sie sich bei der Rechnung oder Messung ergeben; die Zahl 3,200 besagt, daß der Wert auf einige Tausendstel bekannt ist, während 3,2 bedeutet, daß die Fehler einige Zehntel betragen können.

Erfahrungsgemäß irrt sich der Anfänger beim abgekürzten Rechnen häufig in der Zehnerpotenz, d. h. Stellung des Kommas. Wenn man jede Zahl in eine Potenz von 10 und eine Zahl zwischen 1 und 9 zerlegt, kann dieser Fehler leichter vermieden werden.

Angenähertes Rechnen. Zu raschen Überschlagsrechnungen kann folgende Regel häufig von Nutzen sein: Sind α und β Größen, welche kleiner als etwa 0,2 sind, so ist

$$(1 \pm \alpha)^m (1 \pm \beta)^n \approx 1 \pm m\alpha \pm n\beta.$$

Je kleiner α und β sind, um so genauer ist die Regel erfüllt. Einige häufiger vorkommende Spezialfälle seien hier angeführt.

$$(1 + \alpha)^2 \approx 1 + 2\alpha; \quad (1 - \alpha)^2 \approx 1 - 2\alpha;$$

$$\sqrt[3]{(1 + \alpha)} \approx 1 + \frac{1}{3}\alpha; \quad \sqrt[3]{(1 - \alpha)} \approx 1 - \frac{1}{3}\alpha;$$

$$\sqrt{(1 + \alpha)(1 + \beta)} \approx 1 + \frac{\alpha + \beta}{2}, \quad \sqrt{(1 + \alpha)(1 - \beta)} \approx 1 + \frac{\alpha - \beta}{2};$$

$$\frac{A}{1 + \alpha} \approx A(1 - \alpha); \quad \frac{A}{1 - \alpha} \approx A(1 + \alpha);$$

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \beta} \approx (1 + \alpha)(1 - \beta) \approx 1 + \alpha - \beta; \quad \frac{1 + \alpha}{1 - \beta} \approx (1 + \alpha)(1 + \beta) \approx 1 + \alpha + \beta;$$

$$\ln(1 + \alpha) \approx \alpha; \quad \ln(1 - \alpha) \approx -\alpha;$$

$$\log_{10}(1 + \alpha) \approx 0,43\alpha; \quad \log_{10}(1 - \alpha) \approx -0,43\alpha.$$

$$1 \pm \alpha (1 \pm \beta) = 1 \pm \alpha.$$

Für etwas größere Werte von x ist $a^x \approx 1 + x \ln a$

$$2,303 \log(1 \pm x) = \ln(1 \pm x) \approx \pm x - \frac{1}{2}x^2.$$

Die trigonometrischen Funktionen geben folgende Näherungsformeln für kleine Winkel ζ (im Bogenmaß ausgedrückt)

$$\sin \zeta \approx \zeta - \frac{1}{6}\zeta^3 \quad \cos \zeta \approx 1 - \frac{1}{2}\zeta^2 \quad \tan \zeta \approx \zeta + \frac{1}{3}\zeta^3$$

und, für ζ klein gegen η ;

$$\sin(\eta \pm \zeta) \approx \sin \eta \pm \zeta \cos \eta$$

$$\cos(\eta \pm \zeta) \approx \cos \eta \pm \zeta \sin \eta$$

Derartige Annäherungen kommen bei Korrekturenrechnungen sehr häufig vor. Man erkennt leicht, daß Korrekturen von Korrekturen im allgemeinen keinen merklichen Einfluß auf das Resultat haben.

Auch für rasche angenäherte Multiplikation und Division anderer Zahlen können diese Regeln häufig mit Nutzen verwandt werden, wenn

man die gegebenen Zahlen zunächst abrundet und dann in ein rationales Vielfaches von 10 und einen Rest zerlegt, den man als Bruchteil (am besten prozentischen Bruchteil) der Zahl ausdrückt.

Die beiden Zahlenbeispiele auf Seite 45 und 46 würden sich z. B. nach folgendem Schema erledigen:

$$\frac{235,6}{184,3} \approx \frac{236}{184} \approx \frac{200 (+ 18\frac{6}{10})}{200 (- 8\frac{6}{10})} \approx 1 (+ 26\frac{6}{10}) \approx 1.26$$

oder auch

$$\frac{236}{184} \approx \frac{236 (+ 8\frac{6}{10})}{184 (+ 8\frac{6}{10})} \approx \frac{255}{200} \approx 1.27$$

$$28.341 \cdot 552.69 \approx 28.3 \times 553 \approx 30 (- 6\frac{6}{10}) \times 500 (+ 11\frac{6}{10}) \approx$$

$$15000 (+ 5\frac{6}{10}) \approx 15750. \quad \text{Oder } 28.3 \cdot 553 \approx (28.3 + 6\frac{6}{10}) \times (553 - 6\frac{6}{10}) \\ \approx 30 \times 520 \approx 15600.$$

Man merke sich ferner, daß eine Multiplikation mit $\frac{5}{25}$ einer Division $\frac{33}{125}$ entspricht.

Division mit $\frac{2}{4}$ und einer gleichzeitigen Multiplikation mit $\frac{10}{100}$
Multiplikation mit $\frac{4}{8}$ und einer gleichzeitigen Division mit $\frac{1000}{100}$
Division mit $\frac{3}{3}$ und einer gleichzeitigen Multiplikation mit $\frac{10}{1000}$

entspricht.

Sehr nützlich ist in vielen Fällen auch ein angenahertes logarithmisches Kopfrechnen. Man merke sich ein für allemal die abgerundeten Numeri der neun ersten einstelligen dekadischen Logarithmen. Man kann dann schon recht komplizierte Rechnungen mit bemerkenswerter Genauigkeit ausführen (Für 2, 3, 5, 7 Mantissen 0,30, 0,48, 0,70, 0,85).

Rechenhilfsmittel. Eine große Anzahl von Messungsmethoden ist von der Gestalt, daß die unmittelbare Ablesung dem zu messenden Wert proportional ist (unmittelbar oder nach Anbringung einer additiven Konstanten). Demgemäß sind Multiplikationen und Divisionen unaufhörlich wiederkehrende Arbeiten, deren schnelle und bequeme Ausführung eine Sache von einigem Belang ist.

Als erstes und allgemeinstes Hilfsmittel bieten sich hier die Logarithmentafeln dar, von denen man je nach der Genauigkeit der Werte vier- bis siebenstellige benutzen wird. Fast in allen Fällen sind vierstellige Logarithmen ausreichend, und hat man sich erst daran gewöhnt, die Rechnungen mit denselben im Kopf auszuführen, so gibt es kaum ein förderlicheres Hilfsmittel, da die ganze Tafel auf zwei Oktavseiten Platz findet und somit mit einem Blick übersehen werden kann.

Hat man viele Zahlen mit einem und demselben Faktor zu multiplizieren, so schreibt man sich zweckmäßig den Logarithmus dieses konstanten Faktors auf ein Stückchen Papier und legt ihn in der Tafel über den Logarithmus des jeweiligen veränderlichen Faktors, worauf die Addition beider Zahlen im Kopfe leicht auszuführen ist. Bei derartigen Divisionen ist es angenehmer, die Subtraktion durch die Addition der dekadischen Ergänzung des Logarithmus des konstanten Divisors zu ersetzen. Um die Charakteristik kümmert man sich am besten während der Rechnung mit Logarithmen überhaupt nicht, sondern rechnet nur mit den Mantissen; dabei gewöhnt man sich, das Ergebnis durch eine unabhängige Berechnung desselben in runden Zahlen im Kopf zu kontrollieren, wodurch sich die Stellung des Kommas ergibt.

Die für unsere Zwecke geeignetsten Logarithmentafeln sind neben den allbekannten Küsterschen (23. Aufl. 1923) die Quincke-Kösterschen¹⁾, ferner die im Verhältnis zu ihrer Genauigkeit sehr kompendiösen „springenden“ Logarithmen von Brauer (Karlsruhe, 1901). Bei großer Genauigkeit sehr kompendiös und bequem sind endlich die viel zu wenig bekannten „Graphischen“ Logarithmen von Tichy (Wien 1897), welche das lastige Rechnen mit den P. P. ganz umgehen.

Wer viel mit Winkelfunktionen zu rechnen hat, benutze Logarithmentafeln mit Dezimalteilung des Winkelgrades. (Fünfstellig von Bremiker-Kallius nebst Ergänzung von v. Rohr, Berlin, Weidmannsche Buchhandlung; vierstellig von Brunn, Münster in Westf., Aschen-dorf's Buchhandlung.)

Logarithmischer Rechenschieber. Gleichfalls in hohem Maße bequem ist die Anwendung der Logarithmen in Form eines Rechenschiebers. Im Handel²⁾ kommen jetzt Rechenschieber für den technischen Gebrauch vor, deren Genauigkeit für die meisten Anwendungen auf unserem Gebiet ausreichend ist, denn sie gewahren bei einer Länge von 25 cm bei einiger Übung schon eine Genauigkeit von $\pm 10/100$, falls es sich um einmalige Multiplikationen oder Divisionen handelt. Bei den

¹⁾ Verlag Koster-Heidelberg. Um zweistellige Proportionalteile zu vermeiden, benutzt man für Numeri von 1 bis 4 die Tafel der Antilogarithmen, sonst die der Logarithmen.

²⁾ Bekannte Firmen sind u. a. A. W. Faber, Nürnberg, Dennert und Pape (Altona a. d. E., Friedenstr. 53). Nestler (Lahr i. B.); Koch, Huxhold und Hannemann. Preis eines Schiebers von 27,5 cm Länge etwa 15 Mark, eines 55 cm langen etwa 60 Mark. Billig (etwa 2 Mark), gut, aber von begrenzter Lebensdauer sind Rechenschieber aus lackierter Pappe (Fehler etwa 0,5 %) von Gebr. Wichmann (Berlin NW. 6, Karlstr. 13), die auch den Frankschen und den Rietzschen Schieber liefern

jetzt allgemein üblichen Rechenschiebern sind sowohl zwei Teilungen von 12,5 cm hintereinander, wie eine einmalige Teilung von 25 cm vorhanden. Mit Hilfe eines fast stets vorhandenen „Laufers“ kann mit Leichtigkeit potenziert und radiziert werden. Falls bei gleichen Dimensionen größere Genauigkeit (bis $0,3 \frac{0}{100}$) erwünscht ist und hauptsächlich nur Multiplikationen und Divisionen in Frage kommen, benutzt man den „Einskalenschieber“ nach Frank, oder den „Präzisionsschieber“ von A. Nestler in Lahr i. B., deren Skala eine Länge von 50 cm hat. Dasselbe erreicht man mit Schiebern von 50 cm Länge, die indes, wesentlich teurer, jetzt nur schwierig erhältlich sind und mehr zum Verziehen neigen sollen, als die normalen Schieber von 27,5 cm Länge.

Das Prinzip des logarithmischen Rechenschiebers dürfte bekannt sein¹⁾. Zudem erhält man zu jedem Rechenschieber eine Gebrauchsanweisung mitgeliefert, so daß auf eine eingehende Beschreibung der Operationen an dieser Stelle verzichtet werden kann.

Andere Ausführungsformen des logarithmischen Schiebers. Um Platz zu sparen oder eine größere Genauigkeit zu erzielen, hat man die logarithmischen Skalen in mannigfache Form gebracht. Von diesen sind wohl nur zwei Konstruktionen für unsere Zwecke brauchbar: erstens die Rechenscheiben aus Metall in Taschenuhrformat von Boucher resp. Renaud-Tachet, die sehr handlich, aber nur mäßig genau (etwa $\pm 0,5 \%$) sind²⁾, zweitens die Rechentafeln, die weniger handlich, aber erheblich genauer als die üblichen Rechenscheiben sind. Um das Prinzip der logarithmischen Rechentafel zu verstehen, denke man sich die beiden Teilungen eines logarithmischen Rechenschiebers in mehrere gleiche Stücke geteilt und diese in Gestalt horizontaler resp. senkrechter Gitter unter- resp. nebeneinander gelegt, so daß die Teile der beiden logarithmischen Skalen sich gleichzeitig bewegen. Man erlangt dadurch den Vorteil, daß die Länge des Apparates sich in demselben Verhältnis verkleinern läßt, während die entsprechende Verbreiterung keinen Nachteil bringt.

Von den verschiedenen Formen der logarithmischen Rechentafel (J. Billeter, zu beziehen durch L. Resch in Meerane in S.; Scherer, zu beziehen von Rechnungsrat Scherer in Kassel) scheint nur die

¹⁾ Vgl. Hammer, Der logarithmische Rechenschieber (Nestler, Lahr i. B.), 3. Aufl. 1904, oder J. E. Mayer, Das Rechnen in der Technik (Goschen, Nr. 406); A. Roßberg, Theorie und Praxis des Rechenschiebers (Teubner, Leipzig).

²⁾ Zu beziehen z. B. durch Gebr. Knauß (Karlsruhe i. B., Kaiserstr. 63. Auch Gebr. Wichmann (Berlin NW 6, Karlstr. 13) liefern einen Schieber in Taschenuhrformat (Preis etwa 20 Mark).

Rechentafel von Proell (Skalenlänge 100 cm) noch im Handel zu haben zu sein¹⁾.

Die übrigen Formen: Rechenräder, Rechenscheiben aus Pappe, spiralförmige Teilung usw. sind teils unbequem groß, teils nicht genügend unveränderlich, teils sehr teuer²⁾.

Numerische Rechentafeln. Außer der Anwendung von Logarithmen in ihren verschiedenen Gestalten kommen für unsere Zwecke (speziell für schwache Mathematiker) noch die „Rechentafeln“ in Betracht. Solche bestehen aus methodisch geordneten Produkten aller zwei oder dreistelligen Zahlen. Neben dem etwas unhandlichen Kleinfolioband der Crelleschen Rechentafeln, welche die Produkte aller ein- bis dreistelligen Zahlen enthalten, ist als zwar viel handlicher, aber weniger vollständig, die Rechentafel von H. Zimmermann zu nennen, welche die Produkte aller dreistelligen Zahlen mit den Faktoren 2–99 auf 200 Großoktavseiten bringt. Dasselbe erreicht L. Zimmermann auf 21 Kleinoktavseiten, wobei allerdings ein wenig Addition im Kopf nicht erspart bleibt. In analoger Weise gibt derselbe Verfasser auf 200 Seiten die Produkte aller ein- bis vierstelligen Zahlen mit den Faktoren 2–99. Die Fehlerfreiheit der Crelleschen und H. Zimmermannschen Tafeln ist so gut wie sicher. Auch die L. Zimmermannschen Tafeln³⁾ und die Henselinschen (Gebr. Wichmann) scheinen durchaus zuverlässig zu sein.

Rechenmaschinen⁴⁾. Ihr Vorzug tritt hauptsächlich bei vielstelligen Rechnungen zu Tage⁵⁾. Auf unserem Gebiet, wo eine Genauigkeit von $0,1\text{ ‰}$ zu den Seltenheiten gehört, treten ihre Vorzüge nicht so zu Tage, wie auf anderen Gebieten der rechnenden Wissenschaft. Sie sollen deshalb nur kurz besprochen werden. Im Leipziger Institut hat sich eine (ältere)

¹⁾ Zu beziehen zum Preise von 3 Mark durch Dr. R. Proell, Dresden, Rabenstr. 13. Genauigkeit etwa $0,1\text{ ‰}$. Vgl. ferner Lütdeking, Zeitschr. f. Verm. Kunde 38, 778 und 825, 1909; betr. der „Multiplex-Rechentafel“.

²⁾ Vgl. E. Hammer, Der logarithmische Rechenschieber I. c. Seite 1 und 5–8, E. Hammer, Zeitschr. f. Instrument. 20, 325 (1900), 21, 55 (1901); R. Abegg, Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, Nov. 1902. Über die sehr genau arbeitende Rechenwalze von Daemen-Schmid in Oerlikon vgl. Hammer, Zeitschr. f. Instrum. 30, 52, 1910. (Zu haben bei Loga-Calculator G. m. b. H., Berlin W 30, Motzstr. 25 und Gebr. Wichmann).

³⁾ Zu beziehen durch R. Reiß, Liebenwerda i. S. Preis 1 50 Mark.

⁴⁾ Vgl. z. B. J. E. Mayer, Das Rechnen in der Technik (Götschen, Nr. 405); Lenz, Die Rechenmaschine und das Maschinenrechnen (Aus Natur- und Geisteswelt, Nr. 490. Teubner, Leipzig).

⁵⁾ Man kann ihren Gebrauch bisweilen durch Hinzunahme von Hilfstafeln vorteilhafter machen, z. B. O. Lohse, Tafeln für numerisches Rechnen mit Maschinen (Leipzig 1909, W. Engelmann).

Maschine von Burkhardt (jetzt hergestellt von den Vereinigten Rechenmaschinenfabriken Burkhardt und Saxonia in Glashütte i. S.) gut bewährt. Von den jetzt noch hergestellten Arten seien aus eigener Erfahrung die Archimedes-Maschine (von der Archimedesrechenmaschinenfabrik Glashütte i. S.¹⁾ und die etwas billigere „Brunsviga“ von Grimme, Natalis u. Co. in Braunschweig genannt. Über Bezugsquellen für die sonstigen Systeme, Prospekte usw. erteilt Auskunft der Verband deutscher Rechenmaschinenfabrikanten, Berlin W. 15, Bayreuther Straße 26. Ausführliches über Rechenmaschinen und Rechenschieber bei Weitbrecht, Handb. der Vermessungskunde, Bd. 1, und d'Ocagne, *Le calcul simplifié par les procédés mécaniques et graphiques* (Paris, Gauthier-Villars).

Neben diesen vorzugsweise für Multiplikation und Division berechneten Maschinen sind für unsere Zwecke noch die kompensierenden Additionsmaschinen von großer Bedeutung, die auch zu Subtraktionen verwendet werden können. Insbesondere bei vielen Summanden (Mittelnehmen, Fehlerrechnung) sind sie außerordentlich wertvoll. Im Verein mit einer Logarithmentafel, einer logarithmischen oder numerischen Rechentafel ersetzen sie weitgehend die teuren Rechenmaschinen. Aus eigener Erfahrung können genannt werden die „Comptator“ (hergestellt und erhältlich durch H. Sabielny, vgl. Fußnote. „Preis neunstellig 105 Mark, dreizehnstellig 150 Mark) und die Sun (hergestellt von Seidel & Naumann, Dresden. Preis 100 bzw. 125 Mark)

Die sonst im Handel angebotenen billigeren „Taschen“-Additionsmaschinen scheinen konstruktiv ganz unzulänglich zu sein.

Andere Rechenhilfsmittel. An dieser Stelle sei nochmals auf das nachdrücklichste auf die graphischen Rechenmethoden hingewiesen, die von außerordentlichem Nutzen sein können. Außer den auf Seite 32 und 37 zitierten Werken von Pirani, v. Sanden, Runge usw., seien noch empfohlen: Fr. Schilling, *Die Nomographie* von M. d'Ocagne (Teubner, Preis 0,80 Mark); F. Krauß, *Die Nomographie* (Springer, Preis 2 Mark); P. Schreiber, *Grundzüge einer Flächennomographie* 1921, Braunschweig, Vieweg; K. v. Ott, *Das graphische Rechnen*. 4. Aufl. 1879. Prag; I. G. Calve. — Vgl. ferner v. Sanden, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 109, 126, und W. Biltz, ebenda, Seite 132 (1919) Ausführlicheres findet man in den daselbst angeführten Werken von d'Ocagne, Mehrke u. a. (Nachtrag.)

¹⁾ Vertreter H. Sabielny, Dresden, Bismarckplatz 1a. Preis für dreizehnstelliges Produkt rund 1000, als Tastenmaschine bis 2000 Mark. Vgl. auch Sabielnys Lehrbuch des Maschinenrechnen mit Archimedes. Preis 5 Mark.

Zweites Kapitel

Längenmessung

Allgemeines. Samtliche Meßinstrumente beruhen auf optischen Ablesungen und setzen somit Längenteilungen voraus. Unter Umständen, wie z. B. bei der Wage, können diese Teilungen auf kurze Strecken zusammenschrumpfen, indem der größte Teil der Messung in die Abzählung der Gewichtsstücke verlegt wird; meist handelt es sich aber um längere Teilungen mit zahlreichen Stichen. Auch die Winkelablesung an geteilten Kreisen ist in letzter Instanz nur eine Vergleichung von Strecken, nämlich den zu den Winkeln gehörigen Bogenlängen.

Daher ist die Herstellung, Prüfung und Ablesung von Teilungen eine immer wiederkehrende Arbeit in den messenden Wissenschaften, die man verstehen muß, wenn man quantitative Untersuchungen ausführen will.

Als Norm der Länge gilt in der Wissenschaft gegenwärtig allgemein das Meter, welches durch den Abstand zweier Marken auf einem in Paris aufbewahrten Platin-Iridiumstabe definiert ist: von diesem sind genau untersuchte Kopien im Besitz der meisten Kulturstaaten. Vorhandene Maßstäbe¹⁾ können durch Vermittelung der betreffenden Behörden (für Deutschland die Normal-Eichungs-Kommission in Berlin) auf das Normalmeter bezogen werden.

Als Einheit der Länge wird vorwiegend das Zentimeter, der hundertste Teil eines Meters, zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt. Die Bezeichnung ist cm^2).

¹⁾ Sehr saubere Teilungen in Metall (auch in dem praktisch temperatur-unempfindlichen Nickelstahl „Invar“) können durch Vermittelung jedes größeren Geschäftes mit technischen oder physikalischen Geräten, oder direkt von den Fabrikanten astronomischer oder geodätischer Geräte bezogen werden. Sehr sauber ausgeführte und dabei billige Teilungen auf Spiegelglas liefert Zeiß (von 30 cm in mm geteilt bis 5 mm in 0,5 mm geteilt), ebenso wie für mikroskopische Zwecke in 0,1–0,01 mm geteilt (letztere auch auf Metall). Auf mikrophotographischem Wege nach einem Verfahren von Prof. Goldberg verkleinerte und mit beliebiger Beschriftung versehene Teilungen auf mit Gelatine überzogenem Glas bis herunter zu 0,001 mm Strichabstand können von der Ica-Aktiengesellschaft, Dresden, bezogen werden. Für viele Zwecke genügen sorgfältig hergestellte Teilungen auf hartem Holz mit Zelluloideinlage oder auf gutem Papier (zu beziehen z. B. von Gebr. Wichmann, Berlin NW 6, Karlstr. 13). Durch Tränken mit Zaponlack wird die Lebensdauer und die Konstanz der Papierskalen erhöht.

²⁾ Vgl. weiter: Scheel, Grundlagen der praktischen Metronomie (Braunschweig bei Vieweg).

Die Teilmaschine. Die Langenteilmaschine besteht aus einer horizontal gelagerten Schraube, mittelst deren ein Schlitten langs einer parallelen Prismaführung bewegt werden kann und einer am Körper der Maschine befestigten Vorrichtung, um Marken zu machen. Beide Teile können auch ihren Platz tauschen, so daß das Lager still liegt und das Reißerwerk bewegt wird. Sie gehört zu den unentbehrlichsten Ausstattungsgegenständen eines physiko-chemischen Laboratoriums.

Jede Schraube hat „toten“ Gang, d. h. die mit der Schraube gemachte Einstellung ist verschieden, je nachdem die letzte Drehung der Schraube rechts oder links herum¹⁾ stattgefunden hat. Bei der Teilmaschine pflegt der tote Gang wegen der Größe des Schlittens nicht unbeträchtlich zu sein, so daß man es sich zur ersten Regel bei ihrer Benutzung machen muß, immer in einem Sinne, rechts herum, einzustellen. Hat man einmal zufällig die beabsichtigte Einstellung überschritten,

so geht man um mindestens eine Drehung zurück und wiederholt die Einstellung in richtigem Sinne. Bei der Anschaffung einer Teilmaschine²⁾ kaufe man eine solche, deren Schraubengang möglichst nahe ein Millimeter ist; man spart sich dadurch außerordentlich viel Arbeit. Der Kopf

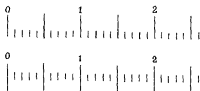


Fig. 16

der Schraube ist in 100 Teile geteilt und gibt demnach 0,01 mm in unmittelbarer Ablesung, 0,001 mm in leichter Schätzung.

Das Reißerwerk hat eine Einrichtung, um beliebig kürzere oder längere Striche zu machen. Bei der Ausführung von Teilungen genügen meist zwei Strichlängen, indem jeder fünfte Strich den anderen gegenüber ausgezeichnet wird. Die Zehner brauchen nicht besonders hervorgehoben zu werden, da sie ohnedies durch die Bezifferung kenntlich sind. Eine solche Teilung sieht demnach aus, wie in Fig. 16 dargestellt. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, die Einerstriche ziemlich kurz zu machen. Bei der Neuanschaffung einer Maschine achte man darauf, daß die Umschaltung auf verschiedene Strichlänge nach Bedarf auch automatisch erfolgen kann, da andernfalls der größte Teil der Aufmerksamkeit bei der Herstellung einer längeren Teilung auf das Umschalten verbraucht wird.

¹⁾ Mit rechts herum soll eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers bezeichnet werden.

²⁾ Gute Teilmaschinen liefern u. a. Sommer und Runge, vgl. C. Scheel, Zeitschr. f. Instrum. 16, 321 (1896). Präzisionskreisteilmaschinen baut Gustav Heyde, Dresden.

Für Teilungen in Messing, Elfenbein, Silber u. dgl. benutzt man einen stählernen Stichel, welcher eine schräge Schneide besitzt und mit der Spitze derselben voran bewegt wird (Fig. 17, wo die Art angedeutet ist, wie der Span ausgehoben wird). Je nach der Härte des Materials und der gewünschten Breite der Striche ist der durch Belastung regulierbare Druck zu wählen. Den Stichel nimmt man am besten glashart, damit er seine Schneide während der Arbeit möglichst wenig ändert¹⁾. Stumpf gewordene Stichel werden mit Petroleum auf einem „Arkansasstein“ (in Werkzeughandlungen käuflich) wieder angeschliffen.

Teilungen auf Glas. Für Teilungen auf Glas, die häufigsten aller vorkommenden, hat man der Wahl zwischen dem Diamant und der Flußsäure. Ersterer gibt feinere Striche, wenn man eine gute Einstellung gefunden hat, und ist insbesondere anzuwenden, wenn es sich um die Herstellung von Mikrometerteilungen handelt. Er hat aber den Nachteil, daß er das Glas leicht spaltet und es in hohem Maße zerbrechlich macht. Deshalb soll man niemals Teilungen auf Glasröhren, welche Temperaturwechseln ausgesetzt sind, mit dem Diamanten ausführen.

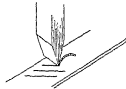


Fig 17

Man benutzt einen gewöhnlichen Schreibdiamanten, den man an Stelle des Stichels in das Reißerwerk der Teilmaschine spannt, und muß einige Sorgfalt daran wenden, die richtige Stellung und Belastung des Diamanten durch vorgängige Proben zu ermitteln.

Man beachte, daß häufig eine in der Aufsicht sichtbare Teilung in der Durchsicht nicht sichtbar ist. Ferner achte man darauf, daß die Fallhöhe des Diamanten nicht zu groß ist, daß man ihn langsam auf den Gegenstand senkt, und daß er möglichst kurz in das Reißerwerk eingespannt ist (damit er nicht federt). Anderenfalls ist der Anfang eines Teilstriches häufig mit einer Zacke versehen.

Viel leichter sind Teilungen auf Glas mittels Flußsäure auszuführen; auch wird das Glas an den mit Flußsäure geätzten Stellen nicht brüchig.

Sie werden am besten mit Hilfe einer feinen Nähnadel radiert, deren Spitze möglichst fein geschliffen ist. Die Nähnadel wird entweder mit Gips oder Siegelack in ein Rohr eingekittet oder in ein geschlitztes Messingstück eingeschlagen. Die Spitze darf höchstens 1–2 mm hervorragen, damit sie nicht federt. Die Nadel usw. soll aus möglichst geringer Höhe langsam auf den Gegenstand gesenkt werden.

¹⁾ Aus diesem Grunde sind Splitter von „Karbörundum“ sehr geeignet zur Herstellung von Teilstrichen (auch auf Glas).

Man beginnt damit, den zu teilenden Gegenstand zu erwärmen und mit geschmolzenem Wachs zu überziehen. Gelbes (nicht weißes, gebleichtes) Bienenwachs eignet sich gut dazu, ebenso Ozokerit. Man tut wohl, dem geschmolzenen Wachs etwas dunkle Ölfarbe (Malerfarben in Tuben, etwa Preußisch-Blau) zuzusetzen, um die Dicke und Gleichförmigkeit der Wachsschicht beurteilen zu können, und trägt mittels eines Pinsels oder eines an einen Draht gebundenen Wattebäuschchens das geschmolzene Wachs gleichförmig auf.

Sehr geeignet insbesondere für feine Teilungen ist auch ein Überzug mit sog. flüssigem Ätzgrund, den man in jedem lithographischen Geschäft erhält, aber auch selbst durch Auflösen von Wachs und Asphalt in Terpentinöl bereiten kann. Er wird möglichst dünn (aber blasenfrei!) aufgetragen.

Ist es gelungen, eine gute Schicht ohne Lucken und Wulste herzustellen, was ein wenig Übung erfordert, so befestigt man nach dem Erkalten den Gegenstand auf dem Schlitten der Teilmaschine, achtet sorgfältig darauf, daß er parallel zur Schraube liegt und sich unter der Last des Stichels in keiner Weise bewegen kann, und führt die gewünschte Teilung aus. Hat man einen Fehler gemacht, so ist es am besten, den Gegenstand abzunehmen, ihn geschickt durch eine Flamme zu ziehen, so daß das Wachs einen Augenblick geschmolzen ist und die Striche zusammenfließen, und die Teilung neu zu beginnen. Nach einiger Übung kann man hierbei Wulste vermeiden; sind solche aber entstanden, so muß man das Überziehen ganz wiederholen.

Man kann auch die fehlerhafte Stelle ohne den Gegenstand von der Teilmaschine zu nehmen durch Überpinseln mit Ätzgrund verbessern; das Reißerwerk muß dabei vorsichtig in die Höhe gehoben werden. Ein gutes Überpinseln erfordert einige Geschicklichkeit. Es muß unter anderem darauf geachtet werden, daß das Streichen in der Richtung der Striche ausgeführt wird. Ist das Überpinseln gelungen, so dreht man die Schraube bis zu den noch brauchbaren Teilstreichen zurück, darauf wegen des toten Ganges eine Drehung voraus und wartet ca. zwei Minuten, bis die elastischen Nachwirkungen sich ausgeglichen haben, worauf man die Teilung fortsetzt. Enge Teilungen lassen sich auf diese Weise meist nicht korrigieren, da die ursprünglichen und späteren Teilstücke nie vollkommen zusammenfallen.

Nach Ausführung der Teilung sind oft Ziffern und andere Bezeichnungen anzubringen. Das geschieht am bequemsten mit einer reinen, spitzen und harten Schreibfeder, mittels deren sich gut radieren läßt. Für feinere Züge dient eine in einem Halter gefaßte starke Nähnadel.

Man untersucht nach der Ausführung die Linien darauf, ob sie durch das Wachs gehen und am Grunde die glänzende Glasfläche erkennen lassen.

Das Ätzen in Glas. Um die Striche zu ätzen, befestigt man ein Wattebäuschchen an einem Draht und überpinselt mittels desselben die Teilung mittels konzentrierter Flußsäure, wie sie als rohe, rauchende Flußsäure im Handel vorkommt. Dann wäscht man die Flußsäure ab (man hüte sich, die Hände, insbesondere die Fingerspitzen, damit in Berührung zu bringen), trocknet das Rohr und entfernt den Wachsüberzug durch Erwärmen und Abreiben.

Man überzeuge sich durch einen blinden Versuch, ob die Flußsäure zum Ätzen brauchbar ist und wie lange die Einwirkung stattzufinden hat. In der Regel wird einmaliges Überpinseln von ca. 15 Sekunden Einwirkungsdauer genügen. Bei tiefen Strichen muß man zwei- bis dreimal überpinseln und dementsprechend länger warten.

Konzentrierte Flußsäure ätzt Glas mit glänzendem Strich sehr glatt und scharf, während Flußsauredämpfe matte Ätzung bewirken. Für die Zwecke des Laboratoriums ist die glatte Ätzung meist gut verwendbar, und das Verfahren mit flüssiger Säure empfiehlt sich dem mit den Dämpfen gegenüber durch die große Schnelligkeit der Ausführung und die Vermeidung der schädlichen Dämpfe. Man kann auf diese Weise selbst Mikrometer von 0,01 oder 0,02 cm sauber und gut erhalten¹⁾.

Zuweilen zeigen sich die Striche unterbrochen und nicht völlig ausgeätzt. Dies liegt entweder daran, daß die Radiernadel nicht genügend belastet war, oder meist an falschem Auftrag der Säure. Man muß das Wattebäuschchen reichlich benetzen und beim Pinseln Bewegungen in der Richtung der Striche nicht versäumen. Übrigens fließt die Säure so bereitwillig auf den bloßgelegten Linien des Glases, daß überall, wo der Pinsel hingelangt ist, auch Ätzung erfolgt.

Zeigt sich Neigung zum „Unterfressen“, d. h. sind die Striche flach und an einzelnen Stellen stark verbreitert, so ist meist die Säure zu schwach. Zuweilen liegt es auch daran, daß der Wachsüberzug zu dünn war. Man kann die richtige Dicke des letzteren daran beurteilen, daß die erkaltete Oberfläche matt sein muß und nicht durchsichtig und glasglänzend sein darf.

Um die Striche besser sichtbar zu machen, reibt man sie mit Farbe ein. Anwendbar sind mit etwas Sikkativ versetzte Malerfarben in

¹⁾ Durch sehr sorgfältiges Radieren und Ätzen kann man Striche bis 0,03 mm Dicke erhalten, also noch Teilungen in 0,2 mm herstellen. — Über Herstellung von Teilungen, die hell auf dunklem Grunde erscheinen, vgl. F F Martens, Zeitschr. f. Instrum. 17, 289, 1897.

Tuben, auch Druckerschwätze mit etwas Dammarlack. Zum Abreiben benutzt man Schreibpapier, da Fließpapier oder Leinwand die Farbe aus den Strichen wieder herausholen. Noch besser haftet in den Strichen (eventuell mit Ruß versetztes) Zinkweiß oder feingeschlammter Braunstein, die man mit einigen Tropfen verdünnter Wasserglaslösung anreibt. Man kann solche Mischungen auch mit mehr Wasser flüssiger machen und vor dem Entfernen des Ätzgrundes auftragen.

Photographische Herstellung. Mikrometerskalen kann man auch durch photographische Verkleinerung größerer Skalen erhalten. Vorzüglich geeignet sind hierfür die auf Seite 50, Fußnote, erwähnten Glaskalen von Zeiß oder deren auf „photomechanischen Platten für Strichzeichnungen“ kopierte Negative. Diese Negative können auch zur Herstellung von Duplikatskalen dienen, die unter Schonung der Originalteilung zum Einbau in Apparate und zu laufenden Arbeiten Verwendung finden können. Durch Überziehen der Gelatineschicht mit Zaponlack werden derartige photographische Skalen abwaschbar und zeitbeständiger. Oder man zeichnet sich das Original in passendem Maßstabe auf Zeichen- oder Pauspapier mit Tusche auf oder ritzt sich dasselbe auf der Teilmaschine in eine gleichförmig berußte Milchglasscheibe. Um eine gleichförmige Rußschicht zu erhalten, bringt man in die Flamme eines mit Terpentinöl gespeisten Dochtlämpchens ein Drahtnetz oder durchlohtes Blech. In den aufsteigenden Rauch wird (in genügendem Abstand von dem Netz) die zu berußende Fläche gebracht. Durch Anspritzen (mittels eines „Zerstäubers“) mit verdünnter alkoholischer Schellacklösung werden derartige Rußteilungen „fixiert“.

Die verkleinerte Aufnahme wird auf einer lichthoffreien, möglichst feinkörnigen Platte (am besten Kollodiumplatte) gemacht, wobei man sich eines auch anastigmatisch gut korrigierten Objektivs mit voller großer Blende bedient. Von dem Negativ kann man eventuell Kopien auf Chlor-silbergelatineplatten resp. -folien oder Pigment- resp. abziehbarem Celloidinpapier machen. Um das Entwickeln und Kopieren zu erleichtern, nimmt man neben der Skala irgendein makroskopisch sichtbares Objekt auf¹⁾. Die photographische Methode gestattet mannigfache Abänderungen²⁾.

Prüfung der Teilmaschine. Die Herstellung einer richtigen Schraube für die Teilmaschine ist zwar eine sehr schwierige Aufgabe, wenn die

¹⁾ Über technische Einzelheiten siehe E. Goldberg, Photographische Industrie. 1917. S. 448; Photogr. Rundschau 1919. S. 47.

²⁾ Nach einem neuen Verfahren von E. Goldberg. D. R. P. Nr. 364492, ist es möglich, mit beliebiger Beschriftung versehene Skalen von $0,001 \text{ mm} = 1 \mu$ Strichabstand herzustellen.

Fehler nicht über 0,01 mm steigen sollen; bis auf einige Hundertstel Millimeter genaue Schrauben liefert die heutige Technik dagegen ohne besondere Mühe¹⁾. Um sich von der Beschaffenheit der Schraube zu überzeugen, befestigt man ein Mikroskop an dem Körper der Teilmaschine und befestigt auf dem Schlitten ein kleines Lineal, am besten von Stahl (damit es die gleiche Wärmeausdehnung besitzt wie die Maschine), auf welchem in geeignetem Abstände von 20 bis 100 Schraubenwindungen zwei zarte Linien oder Punkte oder sonstige Marken angebracht sind. Dieser Abstand wird mittels der Schraube gemessen, indem man nacheinander beide Marken mit dem Fadenkreuz des Mikroskopokulars zur Deckung bringt, wobei sorgsam auf Vermeidung des toten Ganges zu achten ist. Ist die erste Strecke am Ende der Schraube gemessen, so verschiebt man das Lineal ungefähr um den Abstand der Striche und stellt wieder auf beide ein; so fährt man fort, bis die ganze Schraube durchgemessen ist. Jede Einstellung wird mehrfach, z. B. fünfmal wiederholt.

Hierbei ergibt sich zunächst schon ein Urteil über die Gute der Schraube, indem die eingestellten Längen bis auf 0,01 mm übereinstimmen werden, wenn die Schraube gut ist. Um eine Korrekturstabelle anzufertigen, addiert man sämtliche gemessenen Längen, nimmt das arithmetische Mittel derselben und bildet die Differenzen der einzelnen Messungen gegen das Mittel; dies sind dann die Fehler $d_1, d_2, d_3 \dots$ der einzelnen Strecken. Addiert man diese Fehler in der Gestalt $d_1, d_1 + d_2, d_1 + d_2 + d_3, d_1 + d_2 + d_3 + d_4$ usw., so erhält man die Korrekturen für die einzelnen je um den Abstand der Striche entfernten Stellen der Schraube. Aus diesen Werten wird schließlich nach Anweisung der Seite 38 die graphische Korrektionskurve entworfen, mittels deren man die Korrekturen für die Zwischenwerte interpoliert²⁾.

Außer dieser einfachen Methode gibt es kompliziertere, welche eine weit eingehendere Kenntnis der Schraube vermitteln, als sie auf diesem Wege gewonnen wird³⁾. Für unsere Zwecke kommen sie schwerlich in Betracht, da die Teilmaschine selten über einige Hundertstel Millimeter hinaus in Anspruch genommen wird. Ganz kleine Strecken, welche ge-

¹⁾ Über das Rowlandsche Verfahren, fehlerfreie Schrauben herzustellen, vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, 406

²⁾ Die Methode ist durchaus analog der Methode von Strouhal und Bérus zur Kalibrierung von Meßdrähten. Im Kapitel „Elektrische Messungen“ ist sie näher besprochen.

³⁾ Vgl. Thiesen, Scheel und Sell, Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt. II. 43 (1896); Zeitschr. f. Instrum. 16, 328 (1896).

nauer gemessen werden sollen, mißt man nicht mittels der langen Schraube der Teilmaschine, sondern mit kleineren Schrauben oder Mikrometern.

Die Konstante der Schraube oder die Ganghöhe wird bestimmt, indem man eine bekannte Länge, einen Normalmaßstab, mißt und die Länge durch die (korrigierte) Zahl der Umdrehungen dividiert. Ist die Ganghöhe sehr nahe gleich einem Millimeter, so kann man die Korrektionskurve nach Anweisung der Seite 38 und 39 so konstruieren, daß sie die Ablesungen auf wahre Millimeter reduziert.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die Korrektionskurve nicht nur für jede mit der Teilmaschine gemachte Messung brauchbar ist, sondern auch benutzt werden kann, um richtige Teilungen mit einer



Fig. 18.

fehlerhaften Schraube auszuführen. Zu dem Zwecke müssen die Korrekturen beim Einstellen mit umgekehrtem Zeichen berücksichtigt werden.

Andere Teilvorrichtungen. In vielen Fällen läßt sich die Teilmaschine durch einfachere und wohlfeilere Einrichtungen ersetzen. Falls es sich nur um die Ausführung von Millimeterteilungen handelt, genügt eine Mutterteilung auf einer Glasröhre, welche man mittels eines Stanzzirkels überträgt.

Dieses sehr praktische von Bunsen angegebene Verfahren führt man zweckmäßig folgendergestalt aus. Die auf einer Röhre aus hartem Kaliglas von 1,5–2 cm Durchmesser befindliche, auf der Teilmaschine hergestellte Mutterteilung wird auf zwei Brücken von starkem Messing (Spannweite 6–8 cm, Höhe 2 cm) am Ende eines Brettes befestigt, welches etwa die doppelte Länge der Mutterteilung hat; für letztere genügt meist eine Länge von 50 cm. Parallel zur Verlängerung der Röhrenachse sind einige Linien auf dem Brett gezogen, welche die richtige Stellung des zu teilenden Objekts zu finden gestatten. Lineale u. dgl. werden durch übergelegte Brücken und Schrauben, oder auch einfach mit Klebwachs befestigt; Röhren liegen in prismatisch ausgeschnittenen Trägern aus Kork, die durch einen Stift festgehalten werden, und auch bei ihnen genügt meist eine Befestigung mit Klebwachs¹⁾ (Fig. 18).

¹⁾ Als „Modellierwachs“ bei Schreibwarenhändlern und Glasbläsern zu erhalten. Siehe auch das Kapitel „Glasblasen“, Abschnitt „Kitten“.

Die Teilung wird vermittelt eines Stangenzirkels (Fig. 18) übertragen, der zum Zwecke bequemer Verlängerung aus zwei nebeneinander gleitenden Stäben besteht, deren Lage durch eine Druckschraube unveränderlich gemacht werden kann. Am hinteren Ende trägt er eine kurze Stahlspitze, welche in die vertieften Teilstriche gesetzt wird; damit die Spitze stets regelmäßig über der Mitte der Röhre bleibt, befindet sich am Ende des Stangenzirkels noch eine gabelartige Führung, welche in der in der Fig. 19 angedeuteten Weise sich über die Röhre legt. Das vordere Ende des Stangenzirkels ist für Radierungen in Wachs mit einer Nadel versehen, für Teilungen auf Papier kann man diese durch eine Reißfeder ersetzen. Teilungen in Metall sind mit dieser Vorrichtung nicht anders als durch Ätzung (Salpetersäure auf Wachsgrund) herzustellen, da die Erzeugung von Strichen mittels des Stichelns zu große Kraft erfordert.

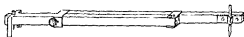


Fig. 19.

Man muß sich einigermaßen üben, die Teilungen auszuführen, indem die linke Hand das Einfallen der Spitze in die Vertiefungen der einzelnen Striche regelt und sichert, während die rechte ohne Zwang und Druck die Teilstriche zieht. Vorrichtungen zum Einhalten der langen und kurzen Linien sind entbehrlich. Auf Glasröhren benutzt man nach dem Augenmaß die höchste Linie als Leitlinie und macht die Einerstriche ziemlich kurz. Bei der Herstellung von Papierskalen kann man durch parallel der langen Kante gezogene Bleistiftlinien die Strichlängen vormerken.

Willkürliche Einheit. Mittels der vorgeschriebenen Einrichtungen lassen sich nur Millimeter oder Vielfache desselben übertragen. Liegt die Aufgabe vor, eine gegebene Strecke in eine bestimmte Anzahl Teile zu teilen oder überhaupt Teilstriche von anderer Entfernung als ganze Millimeter zu ziehen, so müssen andere Hilfsmittel dienen.

Am einfachsten löst man die Aufgabe dadurch, daß man die Entfernung der Endpunkte mit der Teilmaschine mißt, durch Division mit der Anzahl der zu machenden Teilstriche den Wert jedes Intervalls erfährt und sich eine entsprechende Tabelle herstellt, welche man bei der Ausführung der Teilung benutzt. Dasselbe Verfahren benutzt man, wenn man eine „korrigierte“ Teilung ausführt. Soll z. B. eine „fehlerfreie“ Bürette hergestellt werden, so wird das Rohr vorher kalibriert; hierauf entwirft man nach Seite 38 und 39 eine Korrektionskurve und danach eine Tabelle. Auf Grund der Tabelle wird die Teilung ausgeführt, da der Teilstrichabstand nicht konstant ist, sondern sich dem

jeweiligen Querschnitt des Rohres anpaßt (vgl. Kapitel „Volum und Dichte“).

Bunsen hat zur Herstellung gleichmäßiger Teilungen von beliebigem Abstand ein System von auf Glas geätzten Linien angegeben, welche von einem Punkt auslaufen und eine Gerade in gleichen Abständen schneiden (Fig. 20).



Fig. 20.

Wird ein Lineal parallel dieser Geraden über die Striche gelegt, so hat man eine Einteilung in entsprechend verkleinertem Maßstabe. Indessen hat diese Einrichtung den Nachteil, daß die verschiedenen Linien von dem Lineal unter verschiedenen Winkeln geschnitten werden, wodurch das Einsetzen der Spitze des Stangenzirkels in verschiedener Weise erfolgt und die Übertragung ungenau wird. Rationeller ist es daher, statt dessen eine Platte zu benutzen, auf welcher parallele Linien von gleichem Abstand (z. B. 0,5 mm) geätzt sind; legt man in irgendeiner Richtung das Lineal über die Platte, so erhält man eine entsprechend vergrößerte Teilung und der Stangenzirkel fällt bei jedem Strich unter gleichem Winkel ein. Am zweckmäßigsten legt man, wie in der Fig. 21 angedeutet ist, das Liniensystem schräg auf eine längliche

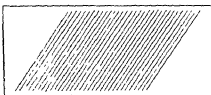


Fig. 21.

Spitze des Stangenzirkels in verschiedener Weise erfolgt und die Übertragung ungenau wird. Rationeller ist es daher, statt dessen eine Platte zu benutzen, auf welcher parallele Linien von gleichem Abstand (z. B. 0,5 mm) geätzt sind; legt man in irgendeiner Richtung das Lineal über die Platte, so erhält man eine entsprechend vergrößerte Teilung und der Stangenzirkel fällt bei jedem Strich unter gleichem Winkel ein. Am zweckmäßigsten legt man, wie in der Fig. 21 angedeutet ist, das Liniensystem schräg auf eine längliche Spiegelglasplatte, so daß die kurze Diagonale senkrecht auf der Richtung der Linien steht. Es ist bequem, die eine Seite mit Linien von 0,5 mm, die andere mit Linien von 1 mm Entfernung auszustatten; da bei Teilungen unter 0,5 mm die

Fehler der Übertragung mit dem Stangenzirkel schon recht bemerkbar werden, so ist man damit für alle Zwecke gesichert

Wenn die vorhandene Teilmaschine keine genügend langen Striche zu machen gestattet, und auch die Schrägstellung des Reißerwerks begrenzt ist, muß man sich eine Serie von derartigen geteilten Platten machen, die alle Abstufungen zwischen 1 und 2 herzustellen gestatten.

Die Platte wird unter ein eisernes, mit Leder unterlegtes Lineal gelegt, welches nach der Einstellung in der gewünschten Lage durch Schrauben angezogen wird und so die Lage der Platte sichert. In der Verlängerung der Kante des Lineals liegt das zu teilende Objekt; zur

Übertragung dient der beschriebene Stangenzirkel nach Entfernung der Gabel. Man läßt die etwas schräg gehaltene Spitze in den spitzen Winkel zwischen den geätzten Linien und dem Lineal fallen.

Längenmessung. Maßstäbe. Meist handelt es sich um die Bestimmung der Länge gerader Linien¹⁾. Für feinere Messungen dient dann die mit Ablesemikroskop versehene Teilmaschine; für gröbere Bestimmungen dienen Maßstäbe, welche je nach Bedarf in Zentimeter und Millimeter geteilt sind. Im Laboratorium bewahren sich für rohere Messungen am besten solche aus Holz, welche zu sehr billigen Preisen von ganz anerkannter Genauigkeit im Handel vorkommen; man sucht sich aus einem kleinen Vorrat die besten aus.

Für Messungen mittlerer Genauigkeit (auf 0,1 mm) dienen im Laboratorium zweckmäßig Millimeterteilungen auf Glas²⁾, die man in der Form benutzt, daß man die geteilte Seite an das zu messende Objekt



Fig. 22.

legt. Dabei muß man sich daran gewöhnen, die Zehntel der Teilung mit einiger Sicherheit zu schätzen.

Stellt man sich selbst einen Maßstab auf Glas her, so wird man zweckmäßig nicht die ganze Teilung mit den kleinsten Intervallen versehen, sondern nur ein Ende; die übrige Skala wird in größere Intervalle geteilt. Wenn l die Länge des beabsichtigten kleinsten Intervalles, L die ganze Länge des Maßstabes ist, so soll die Länge des größeren Intervalles angenähert $= \sqrt[3]{L \cdot l}$ sein. Man spart auf diese Weise an Strichen (und Korrekturen) und ist trotzdem imstande, jede Länge zwischen l und L auf Bruchteile von l genau zu messen. Zudem ist die Kalibrierung eines derartigen Maßstabes sehr bequem. Sie erfolgt nach demselben Prinzip, wie die im dritten Kapitel beschriebene Prüfung eines Gewichtssatzes. Fig. 22 stellt das Ende eines in mm geteilten Metermaßstabes dar.

Übertragung auf mechanischem und optischem Wege. Kathetometer. In vielen Fällen, z. B. bei der Messung des Durchmessers von Zylindern, kann man die Berührung der Teilung mit den Ablesepunkten nicht ermöglichen. Dann ist man gezwungen, diese zu übertragen.

¹⁾ Die Länge von Kurven bestimmt man, wenn angängig, durch angelegte Drahte oder Metallbänder, oder mittels kartographischer Meßradchen.

²⁾ Z. B. die S. 53 erwähnten von Zeiß oder ihre ebenda besprochenen photographischen Reproduktionen.

Die einfachste Übertragung ist die mechanische mittels des Zirkels. Für kleine Strecken dienen Schenkelzirkel, für größere Stangenzirkel. Erstere sind gewöhnlich nicht mit Mikrometerbewegung versehen, obwohl eine solche in allen Fällen die Arbeit erleichtert und somit genauer macht. Fig. 23 zeigt, wie der eine Schenkel durch eine Druckschraube, der eine starke Feder entgegenwirkt, fein beweglich gemacht werden kann. An besseren Stangenzirkeln pflegt die eine Spitze ohnedies Feinbewegung zu besitzen.

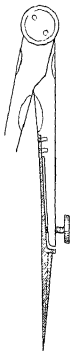


Fig. 23.

Die zu messende Strecke wird in den Zirkel genommen und damit auf den Maßstab übertragen. Für solche Zwecke ist ein Maßstab auf rückseitig versilbertem Glas besonders

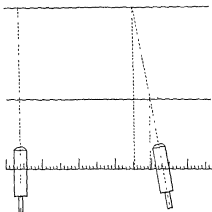


Fig. 24

bequem, da er sehr gut abzulesen ist und durch die Zirkelspitze nicht verkratzt wird, wie Holz oder Metall.

Für Zylinder benutzt man Zirkel mit gekrümmten oder einwärts gerichteten Spitzen, Taster oder Greifzirkel genannt. Vielfach geschieht die Übertragung auf optischem Wege, indem man an dem Maßstab ein Mikroskop oder ein Fernrohr verschiebbar macht und die Stellung desselben an dem Maßstabe abliest, wenn der eine und der andere Punkt am Fadenkreuze erscheint. Hierbei ist aber vorausgesetzt, daß die Verschiebung des optischen Instrumentes so stattgefunden hat, daß dieses genau sich selbst parallel geblieben ist. Da diese Voraussetzung nie streng erfüllt ist, so entsteht dadurch ein Fehler, welcher proportional der Entfernung des Maßstabes von dem zu messenden Objekt zunimmt, wie unmittelbar aus der Anschauung der Fig. 24 hervorgeht. Man nennt diesen Fehler Parallaxe.

Um diesen Fehler zu vermeiden, gibt es mehrere Mittel. Ein sehr häufig anwendbares ist, den Maßstab so nahe als möglich neben dem zu messenden Objekt anzubringen und das Ablesinstrument so anzuordnen, daß man es durch eine Drehung um eine dem Maßstab parallele Achse nacheinander auf das Objekt und den Maßstab einstellen kann. Es ist, wenn man die Drehachse tunlichst lang nimmt, nicht schwer, sie innerhalb viel engerer Grenzen unveränderlich zu halten, als eine Parallelführung; insbesondere sind Achsen, die sich um kegelförmige Spitzen drehen, schon bei mäßiger Sorgfalt in der Herstellung gut zu brauchen. Andererseits handelt es sich stets um sehr geringe Winkeldrehungen, wodurch etwaige Fehler im Parallelismus von Maßstab und Drehachse nur in geringem Maße schädlich wirken.

Theoretisch noch vollkommener ist das von Abbe angewendete Prinzip, den Maßstab in der Verlängerung des zu messenden Objekts zu bewegen und ihn mittels eines fest aufgestellten Mikroskops abzulesen, wenn er einmal den einen Punkt des zu messenden Objekts, sodann den anderen, resp. eine plane Unterlage oder einen Anschlag, an die es sich gelehnt hat, berührt. Die Parallaxe fällt vollkommen weg und der nachbleibende Fehler kann wesentlich nur noch von mangelhafter Führung des Maßstabes herrühren. Diese Fehlerquelle bewirkt, daß die Länge mit dem Kosinus des Winkels zwischen der Soll-Lage und der tatsächlichen multipliziert erscheint. Der Fehler erreicht bei der groben Abweichung von einem Grad den Betrag von 0,015 % der gemessenen Länge, ist also von geringem Belang.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß das gebräuchlichste Verfahren der Längenmessung mit dem Kathetometer das unzuverlässigste von allen ist; dieses sehr verbreitete Instrument soll nie in der Form benutzt werden, daß die gemessenen Längen an der Skala des Kathetometers abgelesen werden. Denn zu den angegebenen parallaktischen Fehlern infolge unvollkommener Parallelführung kommen noch bei der besonders häufig notwendigen Ablesung von Längen durch Glasplatten oder Wasserschichten hindurch die von der Lichtbrechung herrührenden Ablenkungen, welche unkontrollierbare Fehler hervorrufen, die sich nach ganzen Millimetern beziffern können. Auch diese fallen fort, wenn man den Maßstab möglichst nahe am zu messenden Objekt anbringt und durch Drehung anvisiert. Dazu mag man ein vorhandenes Kathetometer benutzen, doch läßt sich das gleiche durch eine einfache Vorrichtung (Fig. 25) erreichen, die aus einer zwischen Spitzen drehbaren Stange mit daran gleitendem Fernrohr *F* mit Feinbewegung *M* besteht; die Vertikalstellung der Drehachse erfolgt durch die Stellschrauben des Dreifußes.

Ist man gezwungen, unter einer Flüssigkeit (etwa in einem Temperaturbad) abzulesen, wo planparallele Glaswände (oder Glaswände überhaupt) durch die Versuchsumstände ausgeschlossen sind¹⁾, so kann man sich häufig durch einige Spiegel helfen. Als Beleuchtung der dicht hinter oder neben dem Gegenstand angebrachten Skala dient dann zweckmäßig eine Glühlampe, die etwa durch ein Glasrohr isoliert ist.

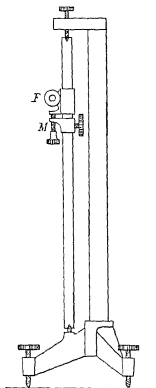


Fig. 25.

In manchen Fällen läßt sich das optische Visieren durch mechanische Hilfsmittel erleichtern. So kann man den Durchmesser eines Zylinders messen, wenn man ihn mit horizontal liegender Achse aufstellt und über ihn einen feinen Faden (Kokon oder sehr dunnen weichen Draht) hängt, der an beiden Enden belastet ist. Die Entfernung beider Fäden läßt sich leicht von einem dahinter gehaltenen Maßstab ablesen; man beachte, daß es sich um die Entfernung der inneren Ränder der Fäden, nicht um die ihrer Mittellinien handelt.

In gleicher Weise lassen sich häufig Punkte an komplizierteren Gebilden durch ein herabhängendes Lot der Messung in bezug auf horizontale Entfernungen zugänglich machen.

Genauere Messungen führt man auf der Teilmaschine mittels eines Ablesemikroskops aus, indem man je nach der Bequemlichkeit entweder das Mikroskop beweglich und den Gegenstand fest macht

oder umgekehrt. Die Regel wegen des toten Ganges ist bei der Messung sorgfältig zu beachten.

Geringe Strecken, wie Draht- und Blechstärken, Glasdicken usw.²⁾ lassen sich auf etwa ein Hundertstel Millimeter genau auch mittels der

¹⁾ Bei gewöhnlichen wassergefüllten Gastrogen kann man plane Flächen herstellen, indem man außen photographische Platten, von denen die Schicht entfernt ist, anklettet und den Zwischenraum mit Wasser füllt (Weigert), vgl. Kap. 14.

²⁾ Über Messung sehr geringer Dicken (durch Interferenz) siehe C. H. Sharp, Drudes Ann. 3, 210 (1900), J. Macé de Lépinay, Ann. Chim. et

im Handel vorkommenden Schraubenmikrometer (Fig. 26) messen, die unmittelbar in Zwanzigstel bis Hundertstel Millimeter geteilt sind (bei *a*). Vor der Anwendung überzeugt man sich, ob der Nullpunkt richtig liegt, und berichtigt ihn nötigenfalls durch Bewegung der kurzen Gegen-schraube *b*. Damit der zu messende Gegenstand nicht zerdrückt wird, ist der Kopf *c* nur durch Reibung mit der Mikrometerschraube verbunden. Die Reibung wird durch die Schraube *d* geregelt.

Die Ablesung. Die vollkommenste Ablesung, falls man die zu messenden Größen nicht in unmittelbare Berührung bringen kann, wird erreicht, wenn man ein reelles Bild des zu messenden Punktes mit der Skala oder Marke zusammenfallen läßt, also mittels des Fernrohres oder des zusammengesetzten Mikroskopes. Man hat nur darauf zu achten, daß das Bild tatsächlich in die Ebene des Fadenkreuzes oder des Okularmikrometers fällt. Das Verfahren hierbei ist folgendes:

Man bewegt zunächst die vordere Okularlinse in bezug auf das Fadenkreuz so lange, bis man dieses ohne Anstrengung des Auges scharf sieht. Dann wird das zu beobachtende Bild durch Verschiebung des ganzen Okularauszuges (resp. des Mikroskopkörpers) scharf eingestellt. Man bewegt alsdann das Auge vor dem Okular hin und her und beobachtet, ob sich das Bild gegen das Fadenkreuz verschiebt. Ist dies der Fall, so ist die zweite Einstellung zu ändern, bis diese Erscheinung verschwunden ist, und wenn dann das Bild weniger scharf geworden sein sollte, so wird es schließlich durch Bewegung der vorderen Okularlinse allein gut eingestellt.

In der Ebene des reellen Bildes befindet sich ein Fadenkreuz oder eine Teilung. Ersteres gewährt die Möglichkeit genauerer Einstellung, letztere die einer Messung kleiner Verschiebungen. Man kann den zweiten Vorteil auch erreichen, wenn man das Fadenkreuz durch eine Schraube mit geteiltem Kopf mikrometrisch verschiebbar macht, und erhält so den vollkommensten Apparat (s. w. u.). Doch sind solche Schraubenmikrometer ziemlich kostspielig und setzen eine feste Aufstellung des optischen Apparates voraus, damit dieser durch die beim Schrauben notwendigen Berührungen nicht verschoben wird.

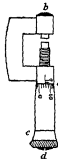


Fig. 26.

Phys. (7) 5, 210 (1805) Über Mikrometer mit elektrischem Kontakt Ph. Shaw, Phil. Mag. 50, 537 (1900), Physic. Rev. 16, 140 (1903) (Nachtrag.)

Drahtstärken und Blechdicken können auch (bei bekanntem spez. Gewicht des Materials¹⁾) durch Ausmessen der Länge resp. Fläche und Wagen bestimmt werden.

Als Fadenkreuz dient zweckmäßig eine Spiegelglasplatte, in welche die beiden sich kreuzenden Linien eingätzt oder mit dem Diamanten eingerissen sind. Auch ganz dünne Drähte („Haardrähte“ von Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M.) können zu diesem Zweck dienen.

Soll das Fadenkreuz auf eine Linie scharf eingestellt werden, so wendet man es liegend an und beobachtet, ob die Spitzen der entstehenden Dreiecke von 45° gleiche Höhe haben (Fig. 27). Soll dagegen eine Teilung abgelesen werden, so wird einer der Faden den Strichen der Teilung parallel gestellt und es werden die Zehntel geschätzt (Fig. 28).

Ablesungen mit der Lupe sind nur dann von der Parallaxe frei, wenn Skala und Marke in derselben Ebene liegen. Ist dies nicht der

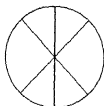


Fig. 27.

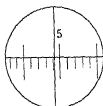


Fig. 28.

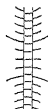


Fig. 29.

Fall, wie z. B. bei dem Quecksilberfaden eines Thermometers, so muß man besondere Maßnahmen anwenden. Das einfachste Mittel ist die Benutzung des Mangels an Aplanatismus bei gewöhnlichen Lupen, insbesondere wenn man das Auge etwas entfernt. Eine Skala mit geraden Strichen hat dann das in Fig. 29 übertrieben gezeichnete Aussehen, und man bewegt die Lupe, bis der abzulesende Strich geradlinig erscheint. Wesentlich ist dabei, daß durch eine kleine und ziemlich weit von der Lupe angebrachte Okularblende die Stellung des Auges zur Lupe hinreichend bestimmt gemacht wird.

Etwas bequemer ist es, mit der Lupe einen Zeiger oder einen Ausschnitt zu verbinden und diesen auf den abzulesenden Punkt einzustellen. Der Zeiger darf natürlich nicht über die Mitte des Gesichtsfeldes gehen, wo er die Ablesung stören würde. Eine Beschränkung des Gesichtsfeldes durch einen Ausschnitt ist gleichfalls praktisch, wenn man ihn so klein macht, daß man die Stellung des abzulesenden Punktes in der Mitte ohne Schwierigkeit nach dem Augenmaß finden kann. Soll das Gesichtsfeld nicht beschränkt werden, so dient eine durchsichtige Glasplatte mit einer Kreislinie oder zwei Parallellinien, in bezug auf welche der abzulesende Punkt eingestellt wird, für den gleichen Zweck.

Daß die Linien nicht gleichzeitig mit dem Punkt scharf erscheinen, ist kein Nachteil, sondern eher ein Vorzug.

Feine Ablesung. Nonius und Mikroskop. Stellt sich die Marke (Zeiger, Okularfaden usw.) auf einer geteilten Skala irgendwie ein, so fällt sie im allgemeinen nicht mit einem Teilstrich zusammen. Man kann das Auge leicht so weit üben, daß man die Zehntel des Abstandes der Teilstriche schätzt, und demgemäß bei der Ablesung eine Stelle mehr erhält, als der unmittelbaren Teilung entspricht.

Liegt das Bedürfnis einer scharferen Ablesung vor, so kann man zunächst den Nonius (auch Vernier genannt) anwenden. Will man mit einem

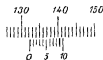


Fig. 30.

solchen den n -ten Teil des Abstandes messen, so teilt man die Strecke von $n \pm 1$ Teilstrichen in n Teile und benutzt die so erhaltene kleine Teilung an Stelle des Index, indem man im Falle $n - 1$ den Nullpunkt an den Anfang, im Falle $n + 1$ an den Endpunkt der Noniusteilung setzt. Man sucht nun längs der Noniusteilung den Strich auf, welcher mit einem Strich der Hauptteilung in einer Geraden liegt; es sei dies der m -te Strich auf der Noniusteilung. Dann liegt der

Nullstrich des Nonius um $\frac{m}{n}$ Einheiten hinter dem nächstvorhergegangenen Strich. Auf der vorstehenden Zeichnung (Fig. 30) ist $n = 10$; der Nonius ist nach $n - 1$ geteilt. Der Strich 3 des Nonius fällt mit seinem Gegenüber zusammen, der Nullstrich liegt zwischen 132 und 133 der Skala, folglich ist die Ablesung 132,3

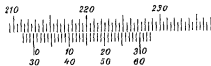


Fig. 31.

Fig. 31 zeigt in vergrößertem Maßstabe eine andere Noniusteilung, welche häufig benutzt wird, um in $\frac{1}{2}$ Grad geteilte Kreise auf eine Minute ablesen zu lassen. Es sind dabei 29 Teilstriche in 30 Teile geteilt, so daß die halben Grade in 30, die ganzen also in 60 Teile oder in einzelne Minuten geteilt sind. Die doppelte Bezifferung bezieht sich darauf, ob der Nullpunkt hinter einem ganzen oder einem halben Gradstrich steht. Im ersten Falle benutzt man die obere Reihe, im zweiten Falle muß man zur Zahl des letzten ganzen Gradstriches $\frac{1}{2}^\circ$ oder $30'$ plus der Noniusablesung fügen, welche Addition in der unteren Bezifferung ausgeführt ist. In der Figur steht der Nonius also auf $212^\circ 45'$. Die überschüssigen Striche vor dem Nullstrich und hinter dem Endstrich 30 des Nonius dienen dazu, die Beobachtung von Koinzidenzen in der Nähe dieser Punkte zu erleichtern.

Nonien werden meist für $n = 10, 20, 30$ oder 50 ausgeführt, über $n = 50$ hinauszugehen, ist im allgemeinen nicht praktisch; man stellt dann lieber eine engere Teilung und dementsprechend einen kürzeren Nonius her.

Neben dem Nonius gibt es noch einige andere Mittel der feineren Teilung gegebener Abstände. Das ausgiebigste von allen ist das Mikroskopmikrometer, welches aus einem Mikroskop besteht, welches mittels einer Schraube und eines Schlittens um meßbare Stücke bewegt werden kann. Hat wie gewöhnlich die Schraube 20 Gänge auf 1 cm und ist der Kopf der Schraube in 50 Teile geteilt, so entspricht jedem dieser Teile eine Bewegung um 0,001 cm, und es lassen sich noch 0,0001 cm bequem schätzen. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß die Schraube so weit richtig ist¹⁾.

Für die Behandlung dieses Mikrometers gelten dieselben Regeln, wie für die der Teilmaschinen. Messungen letzter Genauigkeit setzen ein sehr eingehendes Studium der Schraube voraus; über das Verfahren bei solchem sind die Lehrbücher der praktischen Astronomie (z. B. F. Brünnow, Lehrb. der sphar. Astron.) nachzusehen.

In den meisten Fällen am bequemsten ist die Ablesung mit einem Mikroskop (resp. Fernrohr) zu machen, welches im Okular eine Teilung trägt, von der eine bestimmte Anzahl Striche auf die Einheit der betrachteten Teilung fallen. Ist die Anzahl beispielsweise 10, so kann man, indem man noch Zehntel schätzt, auf $\frac{1}{10}$ des Abstandes der Hauptteilung ablesen. Für derartige Anwendungen ist ein Mittelding zwischen Mikroskop und Ablesefernrohr nützlich, d. h. ein Mikroskop von großer resp. ein Fernrohr von kleiner Gegenstandsweite. Richtet man das Mikroskop so ein, daß der Tubus verlängert resp. verkürzt werden kann, so kann man für beliebige Teilungen (z. B. an Thermometern) ein einfaches Verhältnis zwischen dem Bilde der Originalteilung und der Teilung des Okularmikrometers herstellen. Bei Neuanschaffung eines Ablesefernrohrs Sorge man dafür, daß eine Vorrichtung zum Anbringen verschiedener Objektive resp. Vorsatzlinsen vorhanden ist; im Notfall kann man durch Aufkitten einer konvexen Linse vor das Objektiv dessen Brennweite verringern. (Nachtrag.)

Flächenmessungen. Bestimmungen von Flächengrößen werden nur selten erforderlich sein. Wo eine Berechnung nach der geometrischen Gestalt nicht ausführbar ist, bedient man sich in der Technik der Planimeter, die aus einem mehrfach gegliederten Hebelsystem bestehen,

¹⁾ Lieferanten Zeiß-Jena, Goerz-Berlin, Kahn-Kasse!, Leitz-Wetzlar, Spindler und Hoyer-Göttingen.

welches einerseits um eine feste Achse drehbar ist, andererseits eine Zählrolle und einen Fahrstift trägt. Beim Umfahren der zu messenden Fläche mit dem Stift bewegt sich die Rolle um einen Betrag vorwärts, welcher dem Flächeninhalt proportional ist, und an der Teilung der Rolle abgelesen wird. Diese Planimeter nach dem Amslerschen Prinzip sind zwar sehr genau, aber auch sehr teuer. Neuerdings hat Prytz ein sehr einfaches und doch recht genaues Planimeter angegeben, das in verbesserter Gestalt von Eckert und Hamann (Friedenau) hergestellt wird¹⁾.

Ein einfaches, wenn auch nicht eben genaues ($\pm 5\%$) Mittel ist, die fragliche Figur auf starkes, gleichförmiges Papier zu zeichnen, auszuschneiden und zu wägen. Durch Wägen eines rechteckigen Stückes von dem gleichen Papier, dessen Seiten man gemessen hat, am einfachsten der Figur selbst nach rechtwinkliger Entfernung des Kurvenrandes, findet man den Faktor, durch welchen man das Gewicht in Quadratzentimeter übersetzen kann. (Nachtrag.)

Genauere Ergebnisse erhält man, wenn man die Figur in parallele Streifen von gleicher Breite zerlegt denkt und die Länge der Seiten dieser Streifen mißt, oder einfach abzählt, wenn die Figur auf Koordinatenpapier gezeichnet ist, was meist der Fall sein wird. Nennt man a_n die erste Seitenlänge und a_n die letzte, so ist der Inhalt, wenn man alle Seiten als Trapeze ansieht, und die Streifenbreite b nennt, gleich $b \left(\frac{a_0}{2} + a_1 + a_2 \dots + a_{n-1} + \frac{a_n}{2} \right)$. Die Formel ist um so genauer, je kleiner b genommen wird²⁾.

Bequeme Ausmessung erlauben auch die auf Glas oder Zellon geteilten Flächennetze — „Schätzquadrate“³⁾.

¹⁾ Vgl. Zeitschr. f. Instrum. 16, 184, 341, 361 (1896). Die Originalform ist bei Cornelius Knudsen in Kopenhagen erhältlich. — Siehe auch Hammer, Zeitschr. f. Instrum. 25, 90 (1895), 30, 47 (1910); Schnöckel, Zeitschr. f. Instrum. 31, 173 (1911) — Für Polarkoordinaten geeignet ist das neue Durand-Amslersche Radialplanimeter; vgl. Zeitschr. f. Instrum. 31, 213 (1911); 36, 60 (1916). — Über ein Planimeter für verschiedene Anwendungen, auch für hyperbolische und andere Funktionen vgl. Zeitschr. f. Instrum. 34, 165 (1914). Ausführliche Besprechung von Planimetern bei H. de Morin, Les appareils d'intégration integrateur simples et composés. Paris, Gauthier-Villars.

²⁾ Näheres in den S. 25, 33, 37 zitierten Werken von Nernst u. Schönflies, Mellor, Bruns u. a. Über einen Vergleich der verschiedenen Methoden siehe Goodmann, Zeitschr. f. Instrum. 16, 309 (1896).

³⁾ Erhältlich in Leipzig bei Hans von Stern, Dittrichring, in Berlin bei Gebr. Wichmann, Karlstraße. — Vgl. dazu Ludemann, Zeitschr. f. Vermessungskunde 36, 373 (1907).

Volummessungen werden praktisch so gut wie niemals durch Messungen linearer Größen geometrisch ausgeführt, sondern in der Mehrzahl der Fälle auf Wägungen reduziert, indem man das Volum von 1 g Wasser bei 4° gleich 1 ccm setzt. Nach den neuesten Untersuchungen¹⁾ ist zwar dieses Volum = 1,00003 ccm, doch kommt dieser Unterschied bei den meisten Fällen nicht in Betracht. Näheres im achten Kapitel.

Winkelmessungen²⁾. Ein Winkel wird durch das Verhältnis der Länge des Kreisbogens zur Länge des Halbmessers des Kreises gemessen. Da bei den meisten Apparaten die Länge des Halbmessers unveränderlich ist, so läuft die Winkelmessung auf eine Bestimmung der Länge des Kreisbogens heraus. Es gilt hierfür alles, was oben über die Messung gerader Längen gesagt wurde. Solche Ablesungen werden meist mit Hilfe von Nonien, selten mit Mikrometerschraube gemacht, doch ist auch hier die Anwendung eines Mikroskops mit Okularmikrometer, von dem eine bestimmte Zahl Teilstriche auf ein Intervall der Hauptteilung fallen, bequem.

Fehlerhaft kann die Messung werden, wenn die Drehungsachse nicht genau zentrisch zur Kreisteilung liegt. Man eliminiert den Fehler, indem man jede Ablesung an zwei diametral gegenüberliegenden Marken vornimmt und das Mittel aus beiden Ablesungen nimmt. (Nachtrag.)

Winkelmessungen mit Hilfe von Spiegel und Skala — ein Verfahren von großer Feinheit und Anwendbarkeit — sollen im Kapitel über Galvanometer näher besprochen werden.

Drittes Kapitel

Wägung

Die Wage. Die Wage gehört zu den genauesten und gleichzeitig förderlichsten Hilfsmitteln der Messung. Es ist leicht, Gewichte von 100 bis 1000 g auf 0,001 g, d. h. auf 0,00001 bis 0,000001 ihres Betrages mit Sicherheit zu bestimmen, während z. B. die Bestimmung einer Länge bis 100 cm auf denselben Bruchteil, d. h. auf 0,001 bis 0,0001 cm,

¹⁾ Vgl. C. Guillaume. Congr. intern. de Phys. I, 99 (1900).

²⁾ Über Winkelmessung an Kristallen siehe u. a.: Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 10. Aufl., S. 262; Groth, Physikalische Kristallographie, Liebisch, Physikalische Kristallographie; Lehmann, Molekularphysik; Rinne, Das Mikroskop im chemischen Laboratorium; Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse; Mikrochemische Technik; Weinschenk, Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops.

bereits ganz erhebliche Hilfsmittel voraussetzt, insbesondere wenn es sich nicht um den Vergleich zweier sehr nahe gleicher Längen, sondern um die Messung einer beliebigen Strecke handelt.

Daher ist es zweckmäßig, Messungen, welche eine höhere Genauigkeit erfordern, womöglich auf eine Wägung zurückzuführen. Es gelingt dies vermittelt einer Anzahl wichtiger allgemeiner Gesetze, nach welchen zwischen den durch die Wage gemessenen Schwerkraften und anderen Größen Proportionalität besteht.

Die Wage ist ein zweiarmiger Hebel und dient unmittelbar zur Messung von Kräften, die an einem der beiden Hebelarme wirken, mittels paralleler Kräfte an dem anderen Arme. Diese Kräfte gehen zunächst von der Schwere aus, und man erlangt bemessene Werte derselben durch die Anwendung der Gewichtsstücke. Die wesentlichste Anwendung der Wage beruht nun darauf, daß diesen Kräften, oder den Gewichten der materiellen Objekte, zunächst deren Massen, sodann bei gleichen Stoffen ihre Volumina und ihr chemischer Energieinhalt in aller Strenge proportional ist. Demnach ist die Wage das Hilfsmittel für die Bestimmung aller dieser Größen¹⁾.

Neben diesem Gebiet der Anwendungen der Wage gibt es noch ein anderes, in welchem neben der Schwere andere Kräfte wie elektrostatische, elektrodynamische, magnetische usw. zur Messung gelangen. Doch ist dieses Gebiet viel beschränkter als das vorgenannte.

Für genauere Messungen kommen fast nur die Wagen in Betracht, wie sie zu Zwecken der chemischen Analyse für 100 bis 200 g Belastung hergestellt werden²⁾. Die früher infolge eines mißverständlichen Vorurteils vorwiegend gebauten Wagen mit langem Balken sind gegenwärtig allgemein durch kurzarmige ersetzt; durch Anwendung eines kurzen Balkens und genügend langen Zeigers erlangt man in der Tat erhebliche Vorteile gegenüber den langarmigen, die wesentlich in der kleineren Schwingungsdauer und dem leichteren Gewicht des Balkens bei gleicher Empfindlichkeit bestehen.

Der Wagebalken wird behufs Gewichtsverminderung meist aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung hergestellt. Er ist mit drei Schneiden versehen, welche die Drehachsen des Hebels und der An-

¹⁾ Vgl. weiter Scheel, Grundlagen der praktischen Metronomie. (Braunschweig, bei Vieweg.)

²⁾ Theoretisch und praktisch sehr vollkommen, aber noch wenig benutzt sind die „Substitutionswagen“. Vgl. z. B. Gawalowski, Zeitschr. anal. Chem. 40, 775 (1901); 42, 170 (1903). Zu beziehen durch Kähler u. Martini, Berlin. Bunge in Hamburg, Sartorius in Göttingen, Kuhlmann in Hamburg.

griffspunkte der Kräfte sind, und parallel und in einer Ebene angeordnet sein müssen

Als Material für die Schneiden ist früher ausschließlich Stahl angewendet worden. Gegenwärtig werden Schneiden von Achat oder Feuerstein hergestellt. Sie haben den großen Vorzug, daß sie weder von Chlor, noch von Säuredämpfen angegriffen werden. Bei Neuanschaffungen ist daher hierauf zu achten.

Eine brauchbare Wage darf vor allen Dingen ihre Mittellage nicht ändern, wenn sie mehrmals nacheinander arretiert und freigelassen wird, und wenn man die Schalen mit Gewichten belastet, und diese wieder entfernt. Unmittelbar nach dem Auspacken und Aufstellen wird man diese Bedingungen meist nicht erfüllt finden; man lasse vor der Prüfung die Wage einige Tage an ihrem Orte stehen, damit etwaige Temperaturunterschiede und elastische Spannungen sich ausgleichen können.

Zunächst wird das Gehäuse mittels der drei Stellschrauben nach Ausweis des beigegebenen Senkels (oder wenn ein solches fehlt, einer auf die Grundplatte gelegten Dosenlibelle) horizontal gerichtet. Die Mittellage des Zeigers bei unbelasteter Wage wird grob vermittelt eines Fähnchens reguliert, welches sich oben am Zeiger zu befinden pflegt. Feiner kann man die Nullstellung dadurch erreichen, daß man das Gehäuse entsprechend neigt: man korrigiert die eine Hälfte der Abweichung von der Null-Lage durch Drehen der rechten Stellschraube, die andere Hälfte durch Drehen der linken in entgegengesetzter Richtung. Kleinere Änderungen der Null-Lage im Laufe der Zeit kann man durch Abstäuben der schweren Seite der Wage verringern. Es ist nicht nötig, den Ausschlag der unbelasteten Wage auf Null zu bringen; es genügt, wenn er kleiner als ± 2 Teilstriche ist.

Man prüfe, ob der Ort des Gewichtes auf den Wagschalen von Einfluß ist, indem man z. B. links und rechts zwei gleiche Gewichtsstücke aufsetzt und die Ruhelage beobachtet.

Die Beobachtung der Einstellung der Wage wird derart ausgeführt, daß man die Arretierung¹⁾ langsam auslöst, die Wage schwingen läßt und die drei Umkehrpunkte zweier Halbschwingungen, die zirka 10 Teilstriche auf beiden Seiten der Mittellage nicht überschreiten sollen, beobachtet. Die ersten Schwingungen nach dem Auslösen werden nicht berücksichtigt.

Das Mittel von 1 und 3 wird mit 2 zu einem Mittelwert verbunden, woraus sich die Mittellage des Zeigers ergibt. Die Ablesung des Zeigers

¹⁾ Die Arretierung befindet sich bei einigen Wagen (z. B. den Bungeschen) sehr zweckmäßig an der linken Seite des Wagekastens, wodurch alle Manipulationen wesentlich bequemer werden.

wird sehr durch Anbringung einer großen Linse in passender Entfernung und Höhe vor der Skala erleichtert, so daß man bei gewöhnlicher Stellung des Kopfes vor der Wage das vergrößerte virtuelle Bild des Zeigers und der Skala vor sich hat (Landolt). Mikroskopische Ablesung des Zeigers oder Ablesung mit Spiegel und Fernrohr ist gleichfalls gelegentlich angewendet worden, wobei die Ausschläge und die Schwingungsdauer der Wage ganz erheblich verkleinert werden können ohne Einbuße an Empfindlichkeit, doch sind solche Wagen noch wenig verbreitet¹⁾.

Sehr wesentlich für bequemes Arbeiten ist die richtige Höhe der Aufstellung der Wage bezogen auf den Beobachter: die Wage muß so hoch montiert sein, daß der Wagebalken sich etwa in Augenhöhe befindet.

Eine wichtige Eigenschaft der Wage (die Freiheit von schädlichen Reibungen) tritt bei der Beobachtung einer Reihe von freien Schwingungen zutage; die Ausschläge müssen nur langsam abnehmen. Alle diese Beobachtungen sind natürlich bei geschlossenem Wagekasten auszuführen.

Die Gleicharmigkeit der Wage ist keine wesentliche Bedingung, da es in den meisten Fällen nur auf relative Gewichte ankommt. Alle Wägungen, bei denen es auf absolutes Gewicht ankommt, werden durch Substitution oder durch Doppelwägung ausgeführt.

Die Wägung. Jede Wägung besteht aus zwei Beobachtungen. In den meisten Fällen hat man ein Gefäß zu wägen, aus welchem etwas entfernt, oder in welches etwas gebracht wird, und die Größe, auf die es ankommt, ist der Unterschied beider Wägungen. Kann man diese beiden Wägungen unmittelbar hintereinander ausführen, so braucht man sich nicht um die Null-Lage der unbelasteten Wage zu kümmern. Ist dies nicht der Fall, so ist diese vor oder nach jeder einzelnen Wägung zu ermitteln, und die Messung setzt sich aus vier Einzelbestimmungen zusammen.

Um mit dem geringsten Aufwande von Rechnung zu wägen, bestimmt man nicht Mittellagen des Zeigers, sondern Doppelausschläge. Man rechnet die rechts vom Mittelstrich der Skala liegenden Teile positiv, und die links liegenden negativ, damit die Zahlen von links nach rechts wie gebräuchlich (und gleichzeitig in dem Sinne der zunehmenden Gewichte der Objekte) zunehmen.

¹⁾ Näheres über derartig verbesserte Ablesevorrichtungen findet man in den Katalogen der bekannten Firmen: Bunge (Hamburg), Ruepprecht (Wien), Sartorius (Göttingen), Kuhlmann (Hamburg). Vgl. ferner A. Colliot [Bull. soc. chim. (3) 6, I (1898); Zeitschr. anal. Chem. 31, 674 (1891)], P. Curie, C. R. 108, 663 (1889), J. Perrin, daselbst 112, 1299 (1893), Kohlmann, Chem. Zeit. 17, 1271

Die Zehntel werden geschätzt, das Dezimalkomma braucht nicht hingeschrieben zu werden. Die Ablesung entspricht also den in der Fig. 32 angedeuteten Werten der Skala. Der Ausschlag ergibt sich aus drei Beobachtungen, wenn man das Mittel der ersten und dritten zu der zweiten unter Rücksicht auf das Zeichen addiert. Haben wir also die Umkehrpunkte 52, — 43, 51 beobachtet, so ist der Ausschlag $\frac{52 + 51}{2} = 51,5$ minus 43 gleich 8,5.

Bei jeder gewöhnlichen Wägung bringt man den Gegenstand auf die linke Schale und auf die rechte die Gewichtsstücke in der Reihe, wie sie aufeinander folgen; von den Bruchteilen des Gramms die Dezi- und Zentigramme. Die Fabrikanten pflegen die Gewichtssätze noch mit Milligrammgewichten auszu-



Fig. 32

statten. Diese sind ganz überflüssig und können im Interesse einer Preisermaßigung ohne weiteres fortbleiben. Bei jedem Auf- und Ablegen von Gewichten muß die Wage arretiert werden.

Die Wägung unbekannter schwerer Objekte kann wesentlich abgekürzt werden durch Bestimmung des angenäherten Gewichtes (in ganzen Grammen) mit Hilfe einer Briefwage. Sehr geeignet dazu sind Briefwagen mit zwei Empfindlichkeiten und zwei Meßbereichen bis 50 g und 250 g (Preis von zwei Mark aufwärts). Bei einzelnen analytischen Wagen sind derartige Vorrichtungen gleich in demselben Wagengehäuse angebracht und können durch eine besondere Arretierung in Tätigkeit gesetzt oder ausgeschaltet werden.

Hat man die Ausgleichen mit Gewichtsstücken soweit gebracht, daß ein weiteres Zentigramm Übergewicht gibt, so schließt man den Wagekasten und sucht mit dem Zentigrammreiter zwei nebeneinander liegende Zehntel der Wagebalkenteilung auf, an welchen der Reiter den Zeiger einmal nach rechts, einmal nach links ausschlagen läßt. Jedesmal werden die Schwingungen beobachtet, und aus ihnen die Ausschläge berechnet. Je nachdem man nötig hat, die Null-Lage der unbelasteten Wage zu berücksichtigen oder nicht, wird man zwischen den beobachteten Ausschlägen und dem der unbelasteten Wage, oder zwischen diesen und dem Nullpunkte die Zehntel Milligramme interpolieren, während die ganzen Milligramme an der Zehner- teilung des Wagebalkens abgelesen werden, auf welcher der Reiter sitzt.

Ist a der Ausschlag bei der kleineren, b derselbe bei der um 1 mg größeren Belastung, und c der Ausschlag der unbelasteten Wage, so sind der ersten Belastung $\frac{a - c}{a - b}$ mg hinzuzufügen, um das wahre Gewicht zu haben.

Es sei beispielsweise beobachtet:

	Umkehrpunkte	daher Ausschlag
Wage unbelastet	- 12, + 8, - 11	$c = - 3,5$
Belastet mit 23,522 g	+ 13, - 3, + 11	$a = + 9,0$
„ „ 23,523 „	- 42, + 30, - 39	$b = - 10,5$

Die Milligrammbruchteile betragen somit $\frac{9,0 + 3,5}{9,0 + 10,5} = 0,64$ und das Gewicht ist 23,52264¹⁾.

Da $a - b$ meist in der Nähe eines Multiplums von 10 liegt, so kann man mit Vorteil die auf Seite 42 angegebene Methode der abgekürzten Division anwenden. In unserem Fall wäre

$$\frac{9,0 + 3,5}{9,0 + 10,5} = \frac{12,5 (+ 2,5 \frac{9}{10})}{19,5 (+ 2,5 \frac{9}{10})} = \frac{12,8}{20,0} = 0,64.$$

Genauere Wägungen in dieser Weise sollen nur dort gemacht werden, wohin sie gehören, d. h. wenn man sicher sein kann, daß das zu wägende Objekt auf Bruchteile eines Milligramms genau definiert ist. Dies ist seltener der Fall, als man im allgemeinen annimmt. Insbesondere verändern größere Glasgefäße, Gegenstände aus Kautschuk, Platintiegel und -schalen ihr Gewicht häufig um ganze Milligramme infolge der Wasseranziehung je nach dem Zustand der Atmosphäre. Man bewahrt daher solche Gegenstände meist im Exsikkator auf, und muß sich bei der Wägung beeilen, da das Trockenhalten der Luft im Gehäuse der Wage durch aufgestelltes Chlorcalcium u. dgl. ziemlich illusorisch ist.

Soll die Wägung nur auf einige Zehntelmilligramme genau sein, so kann man das Verfahren noch erheblich abkürzen. Die Empfindlichkeit einer Wage oder der durch ein Milligramm Übergewicht hervorgerufene Doppelausschlag ist ziemlich konstant in der Zeit und ändert sich bei guten Wagen auch nicht viel mit der Belastung.

Man bestimmt ein für allemal diesen Wert für verschiedene Belastungen (wobei man durch Auf- und Abschieben des die Empfindlichkeit regulierenden Laufgewichtes die Empfindlichkeitskonstante zweckmäßig möglichst nahe an ein Multiplum von 10 bringt) und entwirft eine

¹⁾ Gewöhnlich wird vorgeschrieben, daß man bei der Wägung die Mittellagen des Zeigers berechnen solle. Diese stehen zu den Ausschlägen in der einfachen Beziehung, daß sie die Hälfte derselben sind. Die Rechnung ergibt dann

den Quotienten $\frac{\frac{a}{2} - \frac{c}{2}}{\frac{a}{2} - \frac{b}{2}}$, welcher gleich $\frac{a - c}{a - b}$ ist; man macht also drei über-

flüssige Divisionen mit 2, die bei dem im Text gegebenen Verfahren erspart bleiben.

Tabelle oder Kurve, welche die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Belastung zum Ausdruck bringt.

Man braucht dann nur einen einzigen Ausschlag zu bestimmen, wenn die Null-Lage gegeben ist, denn der oben benutzte Wert $a - b$ ist die „Empfindlichkeit“; ist der Ausschlag $a - c$ gegen die Nullage bekannt, so genügt eine Division mit der Empfindlichkeitskonstanten, um die Zehntelmilligramme auf eine oder zwei Einheiten richtig zu ergeben. Um die möglichen Fehler zu verkleinern, achtet man darauf, daß der hinzuzufügende oder abzuziehende Bruchteil des Milligramms nicht größer als 0,5 ist.

Um an Stelle der Division eine Multiplikation zu haben, stellt man in der Tabelle resp. Kurve zweckmäßig die Abhängigkeit der „Unempfindlichkeit“ von der Belastung zusammen. Die „Unempfindlichkeit“ ist das Reziproke der Empfindlichkeit, also $\frac{1}{a-b}$; sie gibt die Anzahl Dezimilligramme pro Skalenteil der Doppelschwingung an.

Solche Wägungen, die sich bei einiger Übung sehr schnell ausführen lassen, werden indessen nur bei Geübten gute Resultate geben. Der Anfänger tut stets wohl, das umständlichere Verfahren beizubehalten, bis er in der Behandlung der Wage vollkommen sicher geworden ist.

Absolute Wägung. Bisweilen wird das absolute (nicht relative) Gewicht gesucht, wie das bei dem genauen Herstellen von Lösungen, beim Auswägen von Volumina usw. der Fall ist. Dann muß die etwaige Ungleicharmigkeit der Wage eliminiert werden. Dies erreicht man durch Doppelwägung oder Substitutionswägung.

Bei der Doppelwägung wird der Gegenstand einmal auf der linken, das zweitemal auf der rechten Wagschale gewogen. Die Gewichte seien G_1 und G_2 . Dann ist das absolute Gewicht

$$G = \frac{1}{2} (G_1 + G_2).$$

Das Längenverhältnis der Wagebalken ist gleich $1 + \frac{G_1 - G_2}{G_1 + G_2}$. Es bleibt im Laufe der Zeit ziemlich konstant, doch kann unsymmetrische Erwärmung (Sonne, Ofen) beträchtliche Änderungen bewirken.

Bei der Substitutionswägung wird der Gegenstand zunächst genau tariert (wozu man sich am einfachsten eines zweiten Gewichtssatzes bedient, der keineswegs genau zu sein braucht), darauf von der Wagschale entfernt und durch genaue Gewichtstücke ersetzt, bis die Wage wieder denselben Ausschlag gibt wie bei der Tarierung. Sowohl die Tarierung, wie die Wägung der Tara werden durch Schwingungsbeobachtungen ausgeführt.

Auftrieb der Luft. Die Wage gibt, wie erwähnt, die Kräfte, welche auf die Aufhängepunkte der Schneiden wirken. Außer dem Gewicht der Schalen und ihrer Belastungen wirken noch andere Kräfte auf die Wage, von denen die wesentlichsten in dem Auftrieb durch die Luft liegen.

Ist d das Gewicht von einem cm^3 Luft und v das Volum des gewogenen Gegenstandes, so erscheint sein Gewicht um vd vermindert, und sein wahres Gewicht beträgt $G + vd$, wenn G das scheinbare Gewicht ist.

Das Gewicht von einem cm^3 Luft von 0° und 76 cm Barometerstand beträgt 0,001293 g. Bei Zimmertemperatur und unter Berücksichtigung der mittleren Feuchtigkeit, durch welche das Gewicht vermindert wird, kann man $d = 0,00120$ setzen. Das Volum des Körpers erfährt man als Produkt seines Gewichtes mit seinem spezifischen Volum φ ; statt des letzteren kann man das reziproke spezifische Gewicht $\frac{1}{s}$ nehmen. Danach ist $v = \frac{G}{s}$ und das wahre Gewicht des Körpers ist $G + \frac{0,0012}{s} G = G \left(1 + \frac{0,0012}{s} \right)$.

Wegen des geringen Betrages dieser Korrektur kann man unbedenklich das G in dem Ausdruck $v = \frac{G}{s}$ gleich dem scheinbaren Gewicht G setzen, obwohl es streng genommen das wahre Gewicht sein müßte. Um sich davon zu überzeugen, kann man, nachdem man das wahre Gewicht berechnet hat, dasselbe in $v = \frac{G}{s}$ einsetzen, und wird finden, daß keine Änderung der geltenden Ziffern dadurch bewirkt wird. Denn beträgt die Korrektur 0,001, so bedingt diese Korrektur der Korrektur eine Änderung um $(0,001)^2 = 0,000001$ im Endresultat, vgl. S. 47.

Die gleiche Berücksichtigung des Auftriebes ist für die Gewichte zu beanspruchen, wenn es sich um absolute Wägungen handelt. Sind, was sehr oft der Fall sein wird, nur relative Gewichte zu bestimmen, so hat man keine Rücksicht darauf zu nehmen, da die Wirkung der Vernachlässigung darin besteht, sämtliche Gewichte (aus gleichem Material) um einen ihrem Betrage proportionale Menge zu ändern, d. h. die Einheit des Gewichtssatzes zu ändern. Für Messinggewichte ($s = 8,5$) beträgt der Auftrieb 0,00014 vom Gewicht, also 0,14 mg für jedes Gramm. Diese Größe ist von dem oben berechneten wahren Gewicht in Abzug zu bringen, wenn der Gewichtssatz, wie das stets vorausgesetzt werden muß, für den leeren Raum richtig ist.

Somit ist das wahre Gewicht G_0 eines mit Messinggewichten gewogenen Körpers, wenn er das scheinbare Gewicht G ergeben hat,

$$G_0 = G \left(1 + \frac{0,0012}{s} - 0,00014 \right) = G(1 + k).$$

Für eine Reihe verschiedener Werte von s hat Kohlrausch folgende Tabelle berechnet¹⁾, wo k die zu jedem Gramm scheinbaren Gewichtes hinzuzufügende Korrektur in Milligrammen ist.

Korrektion für den Gewichtsverlust in der Luft.

s	k	s	k	s	k
0,7	1,57	2,0	0,457	8	0,007
0,8	1,36	2,5	0,337	9	0,010
0,9	1,19	3,0	0,257	10	0,023
1,0	1,06	3,5	0,200	11	0,034
1,1	0,95	4,0	0,157	12	0,043
1,2	0,86	4,5	0,124	13	0,051
1,3	0,78	5,0	0,097	14	0,057
1,4	0,71	5,5	0,075	15	0,063
1,5	0,66	6,0	0,057	16	0,068
1,6	0,61	6,5	0,042	17	0,072
1,7	0,56	7,0	0,029	18	0,076
1,8	0,52	7,5	0,017	19	0,080
1,9	0,49	8,0	0,007	20	0,083
2,0	0,46			21	0,086

Rationeller ist es, von vornherein mit spezifischen Volumen statt spezifischen Gewichten zu rechnen, wie denn überhaupt das spezifische Gewicht der weniger wissenschaftliche Begriff von beiden ist, da nicht die Masse oder das Gewicht, sondern das Volum an den Objekten veränderlich ist. Ist $\varphi = \frac{1}{s}$ das spezifische Volum, so lautet die Gleichung für Messinggewichte

$$G_0 = G(1 + 0,0012\varphi - 0,00014).$$

Während die Abhängigkeit der Korrektur k vom spezifischen Gewicht s eine Funktion zweiten Grades ist, ist die Beziehung zwischen k und φ linear, was für die Interpolation ein großer Vorteil ist. Die der vorigen entsprechende Tabelle lautet:

¹⁾ Lehrbuch der prakt. Physik. 13. Aufl.

Korrektion für den Gewichtsverlust in der Luft.

φ	k	φ	k	φ	k
1,5	+ 1,66	0,9	+ 0,94	0,3	+ 0,22
1,4	1,54	0,8	0,82	0,2	+ 0,10
1,3	1,42	0,7	0,70	0,1	— 0,020
1,2	1,30	0,6	0,58	0,09	— 0,032
1,1	1,18	0,5	0,46	0,08	— 0,044
1,0	1,06	0,4	0,34	0,07	— 0,056
				0,06	— 0,068
				0,05	— 0,080

Die entsprechenden Kurven zeigen natürlich den gleichen Unterschied; die für s und k ist stark gekrümmt, während die für φ und k geradlinig verläuft (Fig. 33).

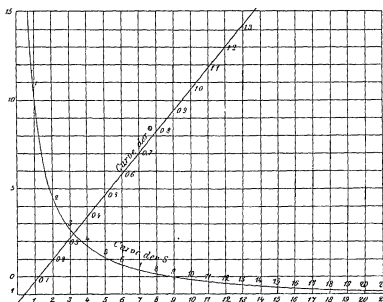


Fig. 33.

Genauere Korrekturen als die hier angegebenen werden nur sehr selten erforderlich sein; hat doch Stas bei seinen Atomgewichtsbestimmungen sich mit dieser Rechnungsweise begnügt.

Die Gewichte. Jeder Gewichtssatz enthält Fehler, die bei sorgfältiger Herstellung zwar gering sind, über deren Größe man sich aber bei einigermaßen genauer Arbeit unterrichten und die man in Rechnung ziehen muß. (Nachtrag.)

6 Ostwald-Luther, Messungen. 4 Aufl.

Das Korrekturnverfahren ist von F. Kohlrausch in seinem Lehrbuch der praktischen Physik so sachgemäß beschrieben worden, daß diese Angaben mit seiner Erlaubnis hier wörtlich wiedergegeben werden.

Korrektionstabelle eines Gewichtssatzes.

„Allgemein kommt die Aufgabe, die Fehler eines Gewichtssatzes zu bestimmen, darauf hinaus, daß man durch Ausführung so vieler Wägungen, als Gewichte zu prüfen sind, ebenso viele Gleichungen bildet, aus denen das Verhältnis der Wagearme und dasjenige der Gewichte zueinander abgeleitet wird.

Bei der gebräuchlichen Anordnung eines Gewichtssatzes kann man nach folgendem Schema verfahren. Wir bezeichnen die größeren Stücke mit

$$50' \ 20' \ 10' \ 10'' \ 5' \ 2' \ 1' \ 1'' \ 1'''.$$

Man führe eine Doppelwägung mit 50' einerseits und der Summe der übrigen Gewichte andererseits aus. Man habe gefunden, daß die Wage einsteht (der Zeiger in der Stellung ist, welche er bei unbelasteter Wage einnimmt), wenn

Links	Rechts
50'	$20' + 10' + \dots + r \text{ mg}$
$20' + 10' + \dots + l \text{ mg}$	50'

so ist das Verhältnis der Wagearme

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l-r}{100000}$$

und

$$50' = 20' + 10' + \dots + \frac{1}{2}(r + l).$$

Beispiel. Es sei $r = -0,03$, $l = +2,73 \text{ mg}$, so ist

$$50' = 20' + 10' + \dots + 1,05 \text{ mg und } R/L = 1,0000336.$$

Ebenso vergleicht man 20' mit 10' + 10'' und 10' mit 10', sowie mit 5' + 2' + ... Man wird dabei das Balkenverhältnis im allgemeinen von der Belastung etwas abhängig finden. Doch wird dasselbe so weit konstant sein, daß für die kleineren Stücke nun eine einzelne Wägung genügt. Es bedeutet dann ein Stück p , rechts aufgelegt, auf die Balkenlänge der linken Seite reduziert, $p \frac{R}{L}$.

Ferner sei bei der Vergleichung des 5 g-Stückes mit der Summe der kleinen Gewichte gefunden, daß die Wage einsteht, wenn

$$\text{links } 5' + 0,31 \text{ mg} \quad \text{rechts } 2' + 1' + 1'' + 1''',$$

so würden an einer gleicharmigen Wage sich das Gleichgewicht halten $5' + 0,31 \text{ mg}$ und $(2 + 1' + \dots) \cdot 1,0000336$ oder $2' + 1' + \dots + 0,17 \text{ mg}$.

Folglich ist $5' = 2' + 1' + 1'' + 1''' - 0,14 \text{ mg}$.

Diese Wägungen mögen ergeben haben

$$\begin{aligned} 50' &= 20' + 10' + \dots + A \\ 20' &= 10' + 10'' &+ B \\ 10'' &= 10' &+ C \\ 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10' &+ D, \end{aligned}$$

wo natürlich A, B, C, D positiv oder negativ sein können. Aus den Gleichungen muß der Wert der fünf Stücke, die Summe der einzelnen Gramme vorläufig als ein Stück betrachtet, in irgendeiner Einheit ausgedrückt werden. Man wird, wenn man nicht etwa zugleich eine Vergleichung mit einem Normalgewicht vornimmt, diese Einheit so wählen, daß die Korrekturen der einzelnen Stücke möglichst klein werden, und das ist der Fall, wenn man die ganze Summe als richtig annimmt, d. h. wenn man setzt

$$50' + 20' + 10' + \dots = 100 \text{ g.}$$

Setzt man nun zur Abkürzung¹⁾

$$S = \frac{1}{10} (A + 2B + 4C + 2D),$$

so ist, wie man leicht nachweisen kann

$$\begin{aligned} 10' &= 10 \text{ g} - S \\ 10'' &= 10 \text{ „} - S + C \\ 5' + . &= 10 \text{ „} - S + D \\ 20' &= 20 \text{ „} - 2S + B + C \\ 50' &= 50 \text{ „} - 5S + A + B + 2C + D = 50 \text{ g} + \frac{1}{2}A. \end{aligned}$$

Die Probe für die Richtigkeit der numerischen Rechnung ist dadurch gegeben, daß, wenn man die Korrekturen in Zahlen bestimmt hat, die Summe derselben = 0 sein muß und daß die vier Beobachtungsgleichungen erfüllt sein müssen.

Ferner habe man durch Vergleichung der Stücke $5' \ 2' \ 1' \ 1'' \ 1'''$ untereinander gefunden

$$\begin{aligned} 5' &= 2' + 1' + 1'' + 1''' &+ a \\ 2' &= 1' + 1'' &+ b \\ 1'' &= 1' &+ c \\ 1''' &= 1' &+ d. \end{aligned}$$

¹⁾ Die Größe S ergibt sich, wenn man in der Gleichung

$$100 = 50' + 20' + 10' + 10'' + 5' + 2' + 1' + 1'' + 1'''$$

sämtliche Stücke auf das Stück $10'$ bezieht und die so entstehende Summe der Korrekturen durch 10 dividiert. W. O.

Setzen wir zur Abkürzung

$$s = \frac{1}{10} (a + 2b + 4c + 2d + S - D),$$

so ist ähnlich wie oben

$$1' = 1 \text{ g} - s$$

$$1'' = 1 \text{ „} - s + c$$

$$1''' = 1 \text{ „} - s + d$$

$$2' = 2 \text{ „} - 2s + b + c$$

$$5' = 5 \text{ „} - 5s + a + b + 2c + d.$$

Ebenso wird mit den kleineren Gewichtsstücken verfahren, wobei aber in der Regel die Ungleicharmigkeit der Wage nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht.

Wir haben bisher die Summe der größeren Gewichtsstücke als richtig angenommen, um die Fehler so klein wie möglich zu erhalten. Für die meisten Arbeiten (chemische Analyse, spezifisches Gewicht), welche nur relative Wagungen verlangen, genügt dies. Soll die Fehler-tabelle auf richtiges Grammgewicht bezogen werden, so ist notwendig, die Gewichtsstücke oder eins derselben mit einem Normalgewicht zu vergleichen. Die Rechnung ist ähnlich wie oben.“

Technisch und rechnerisch in vielen Beziehungen einfacher und übersichtlicher ist das Verfahren von Richards¹⁾:

1. Die Wagungen werden durch Substitution (und nicht durch Doppelwägung, wie bei Kohlrausch) ausgeführt. 2. Als Einheit, auf die vorläufig alles bezogen wird, wählt man eins der Zentigrammstücke. Um alle zur Eichung notwendigen Vergleichswägungen ausführen zu können, braucht man hier ebenfalls 3 Zentigrammstücke, so daß man eventuell das dritte einem anderen Gewichtssatz entnehmen, oder sich aus Platin resp. Aluminiumblech herstellen muß. Man legt die zu vergleichenden Gewichtsstücke nacheinander auf die linke Wagschale und bringt sie durch eine geeignete Tara auf der rechten Wagschale ins Gleichgewicht.

Die Verschiebung des Reiters gibt dann direkt die Gewichts-differenz der Gewichtsstücke an. Eine sehr bequeme Tara ist ein zweiter Gewichtssatz. Der Reiter soll nach Möglichkeit in der Mitte des (rechten) Wagebalkens sitzen, damit alle Gewichts-differenzen durch Verschiebung des Reiters ausgeglichen werden können. Zu diesem Zweck bringt man entweder auf die linke Seite ein Zusatzgewicht von zirka 5 mg

¹⁾ Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 605 (1900).

(Platin- oder Stanniolschnitzel), oder erreicht dasselbe durch Drehen der Regulierfahne nach links. Das Verfahren gestaltet sich demnach folgendermaßen:

Man setzt das erste Zentigrammstück ($0,01'$) auf die linke Seite, bringt auf die rechte Seite ein Zentigrammstück aus einem anderen Gewichtssatz und reguliert die Wage so, daß der Reiter beim Gleichgewicht etwa in der Mitte des Wagebalkens sitzt. Beim Gleichgewicht ergebe beispielsweise die Lage des Reiters $4,63$ mg. Man nimmt nun $0,01'$ von der linken Wagschale fort und ersetzt es durch $0,01''$. Um die Wage wieder ins Gleichgewicht zu bringen, möge der Reiter etwa auf $4,51$ verschoben werden. Es ist also $0,01''$ um $0,12$ mg leichter als $0,01'$, d. h. $0,01'' = 0,01' - 0,12$ mg.

Um sicher zu sein, daß während der Wägung sich an der Wage nichts verändert hat, bringt man jetzt wieder $0,01'$ auf die linke Wagschale.

Ebenso vergleicht man $0,01'''$ mit $0,01'$, ferner $0,02$ mit der Summe von zwei Zentigrammstücken usw. ganz wie oben. Man erhält schließlich das Gewicht eines jeden Stückes bezogen auf das erste Zentigrammstück ($0,01'$). Man kann nun entweder (um die Korrekturen möglichst klein zu machen) die Summe aller Gewichte als richtig annehmen, oder eines der Gewichtsstücke mit einem Normalgewicht vergleichen. Die sich hieran schließenden Rechnungen werden sehr vereinfacht durch die Benutzung der Regeln beim Rechnen mit additiv auftretenden kleinen Zahlen.

Ein Schema zur Prüfung des Gewichtssatzes von anderer Anordnung wird man leicht finden.

Zur Unterscheidung der Gewichtsstücke von gleichem Nennwerte sollen die Ziffern in verschiedener Weise eingeschlagen oder mit einem Index versehen sein; andernfalls muß man zufällige Merkzeichen aufsuchen. Bei den Blechgewichten hilft man sich durch das Umbiegen verschiedener Ecken. — Auf den Gewichtsverlust in der Luft braucht keine Rücksicht genommen zu werden, wenn die größeren Stücke von gleichem Material sind, weil bei den kleineren der Unterschied ohne merklichen Einfluß ist. — Zur Prüfung der kleineren Stücke wendet man womöglich eine leichtere, d. h. bei gleicher Schwingungsdauer empfindlichere Wage an. — Die Wägungen sind durch Schwingungsbeobachtung auszuführen, wobei die Nullpunktsbeobachtung häufig wiederholt wird. Gewöhnt man sich daran, alle Gewichtsstücke in bestimmter Reihenfolge zu benutzen, so wird jedes Gesamtgewicht immer durch dieselben Stücke dargestellt; man

kann also die Fehlertabelle leicht für die Gesamtgewichte berechnen, indem man diese nach Hunderteln, Zehnteln, Einern, Zehnern usw. abteilt.

Mikrowagen. Zur Bestimmung sehr geringer Maße resp. Gewichte dienen diesem Zweck besonders angepaßte Wagen, die teils Balken-, teils Feder-, teils hydrostatische Wagen sind¹⁾.

Bestimmung der Masse mit der Wage. Durch den Umstand, daß an einem gegebenen Orte Masse und Gewicht einander streng proportional sind, ist die Wage das genaueste Instrument zur Bestimmung der Masse, obwohl sie, wie erwähnt, unmittelbar nur Kräfte mißt. Als Norm für die Masse dient ein in Paris aufbewahrter Zylinder von Platin-Iridium, dessen Masse ein Kilogramm genannt wird, und dessen tausendster Teil, das Gramm, g als Masseneinheit in der Wissenschaft dient. Der Vergleich vorhandener Gewichtssätze mit der Norm kann auf gleiche Weise erlangt werden, wie die Prüfung von Maßstäben; in Deutschland durch die Normaleichungskommission in Berlin.

Das Gramm sollte ursprünglich gleich der Masse von einem Kubikzentimeter Wasser bei 4° sein. Eine genaue Bestimmung dieses Verhältnisses ergab, daß die Masse eines Kubikzentimeters Wasser beim Maximum der Dichte 0,99997 g beträgt (mit einem Fehler von $\pm 0,00002$ g). Vgl. Kapitel VIII.

¹⁾ Derartige Konstruktionen sind angegeben von. Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27, 483 (1888); G. Guglielmo, Acc. Linc (5) 10, (2) 259 (1901), E. Salvioni resp. J. Giesen, Drudes Ann. 10, 830 (1903); W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, Ber. d. chem. Ges. 36, 2086 (1902); ferner O. Brill, Ber. d. chem. Ges. 38, 140 (1904), Riesenfeld u. Möller; Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 131 (1914); Ernich, Ber. Wien. k. 124, IIb, 43 (1915); Steele u. Grant, Proc. Roy. Soc. 82, 580 (1909). Siehe auch Ramsay u. Gray, ebenda 84, 530 (1910); Pettersson, ref. Beibl. 40, 378 (1916).

Die beiden letztgenannten Formen erlauben eine sehr große Genauigkeit; Pettersson, dessen Konstruktion auf der von Steele u. Grant beruht, konnte bis zu Maximalbelastungen von 0,25 g auf 10^{-8} der Totalbelastung genau wägen. Das ist ungefähr die gleiche relative Genauigkeit wie die von Landolt in seinen berühmten Präzisionsuntersuchungen mit großen Mengen erreichte.

Für Gaswagungen wurde die Steelesche Wage von Aston, Proc. Roy. Soc. 89, 439 (1914), eingerichtet — Eine von der Firma Bunge in Hamburg gebaute Wage von gewöhnlicher Tragkraft (100 g) gestattet nach Wunsch die Empfindlichkeit durch Aufsetzen eines kleinen Übergewichtes auf $\pm 0,01$ mg zu steigern, vereinigt demnach die Leistung der gewöhnlichen Wage mit denen einer mittleren Mikrowage; vgl. auch Kap. 8.

Viertes Kapitel

Temperaturmessung

Temperaturskalen. Die international angenommene hundertteilige Temperaturskala basiert auf der Druckzunahme von Wasserstoff bei konstantem Volum durch Temperaturerhöhung. (Der Druck des Wasserstoffs bei 0°C soll 100 cm Quecksilber betragen.) Die Temperaturzunahme wird direkt proportional der Druckzunahme gesetzt. Ein Grad der internationalen hundertteiligen Skala entspricht dem hundertsten Teil der Druckzunahme, welche ein konstantes Wasserstoffvolum aufweist, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises (0°) auf die Temperatur des unter normalen Bedingungen (siehe unten) siedenden Wassers (100°) gebracht wird.

Da Wasserstoff bei höheren Temperaturen als thermometrische Substanz ungeeignet ist, so werden die höheren Temperaturen in Deutschland und Frankreich auf eine Skala bezogen, welche die Temperaturzunahme proportional der Druckzunahme von reinem Stickstoff (resp. Luft) setzt.

Die englische gasthermometrische Skala bei höheren Temperaturen basiert auf der Festsetzung, daß gleichen Volumzunahmen von Stickstoff (resp. Luft) bei konstantem Druck gleiche Temperaturzunahmen entsprechen. Außerdem sind in England noch zwei „Platinskala“ in Gebrauch, welche auf der Zunahme des elektrischen Widerstandes von reinem ausgegluhtem Platin mit der Temperatur beruhen. Die sogenannte „Platinskala“ schlechtweg setzt die Zunahme der Temperatur direkt proportional der Zunahme des Widerstandes.

In der British-Association-Platinskala erscheint die Temperatur als quadratische Funktion des Platinwiderstandes. Die zur Berechnung der 3 Konstanten der Formel $t = t_0 + aw + bw^2$ erforderlichen 3 Fixpunkte sind der Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers, sowie der Siedepunkt des Schwefels, welcher zu $441,55^{\circ}$ angenommen wird¹⁾.

Vergleich der verschiedenen Skalen. Die internationale Wasserstoffdruckzunahmeskala unterscheidet sich zwischen 0° und 100° innerhalb der Versuchsfehler nicht von der thermodynamischen.

Verglichen mit der thermodynamischen Skala zeigen Wasserstoff- und Stickstoffthermometer für konstanten Druck (1 Atmosphäre)

¹⁾ Vgl. besonders Holborn, Scheel u. Henning, Wärmetabellen, Braunschweig, F. Vieweg, 1919, und folgende Anm

Abweichungen, die aus der folgenden Tabelle¹⁾ für einige Temperaturen zu ersehen sind.

Thermodynamisch	Wasserstoff	Stickstoff
— 200	— 200,19	— 204,1
— 180	— 180,11	— 182,3
— 150	— 150,05	— 151,1
— 100	— 100,02	— 100,35
— 50	— 50,00	— 50,09
+ 50	+ 50,00	+ 50,02
+ 200	+ 200,00	+ 199,91
+ 300	+ 299,99	+ 299,79
+ 400	+ 398,98	+ 399,65
+ 445	+ 444,98	+ 444,59
+ 500	+ 499,98	+ 499,51
+ 600	+ 599,97	+ 599,39
+ 1000	+ 999,42	+ 998,7

Meßapparate. Zu Temperaturbestimmungen werden gegenwärtig benutzt: 1. Quecksilber- (überhaupt Flüssigkeits-) Thermometer, 2. Gas-thermometer, 3. Dampfdruckthermometer, 4. Widerstandsthermometer, die auf der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur, 5. Thermoelemente, welche auf der Entstehung einer elektromotorischen Kraft beim Erwärmen einer Lötstelle aus verschiedenen Metallen beruhen, 6. Optische Thermometer, welche auf der Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur beruhen.

Genauigkeit der Temperaturmessung. Die maximale Genauigkeit, mit welcher eine Temperatur bestimmt resp. reproduziert werden kann, ist für die fünf ersten Meßverfahren angenähert gleich; und zwar beträgt die Fehlergrenze für Temperaturen zwischen 0° und 100° zirka $\pm 0,005^\circ$, für Temperaturen in der Gegend von 200° zirka $\pm 0,01^\circ$, in der Gegend von 300° zirka $\pm 0,03^\circ$, in der Gegend von 400° zirka $\pm 0,1^\circ$ und in der Gegend von 500° zirka $\pm 0,2^\circ$ (bei 1000° zirka $\pm 1^\circ$). Zur Messung kleiner Temperaturunterschiede eignen sich vor allem die elektrischen Verfahren, da sie (zwischen 0° und 100°) noch Temperaturdifferenzen von zirka 0,000001° wahrzunehmen gestatten, während mit dem Quecksilberthermometer eine kleine Temperaturdifferenz im günstigsten Fall auf $\pm 0,0002^\circ$ bestimmt werden kann.

Der mittlere Fehler einer Temperaturbestimmung mit einem gewöhnlichen Laboratoriumsthermometer ist wesentlich größer. Selbst

¹⁾ Nach F. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig, Fr. Vieweg, 1915.

wenn das Thermometer mit einem Normalthermometer verglichen ist und die wichtigsten Fehlerquellen berücksichtigt wurden, beträgt die Genauigkeit zwischen 0° und 100° nur etwa $\pm 0,02^{\circ}$ und entsprechend weniger bei höherer Temperatur (zirka $0,05^{\circ}$ bei 200° , zirka $0,5^{\circ}$ bei 400°). Stabthermometer sind in sachverständigen Händen etwas genauer als Einschlußthermometer.

Nichtberücksichtigung der wesentlichen Fehlerquellen drückt die Genauigkeit stark herunter. Der Fehler kann zwischen 0 und 100° bis zu mehreren Zehnteln und bei höheren Temperaturen bis zu mehreren (unter Umständen 20 und mehr) ganzen Graden steigen.

Quecksilberthermometer. Trotzdem das Quecksilberthermometer das am wenigsten geeignete Meßinstrument für Temperaturen ist, ist es vorläufig das häufigst gebrauchte, in Anbetracht der bequemen Ablesung.

Bei der großen Bedeutung, welche die Temperatur bei allen physikalisch-chemischen Vorgängen hat, ist die Kenntnis der Technik der Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer bei allen Untersuchungen auf unserem Gebiet unentbehrlich. Eine etwas ausführlichere Besprechung dieser Technik und der Fehlerquellen ist daher um so mehr gerechtfertigt, als auffallenderweise gerade die Temperaturbestimmungen mit dem Quecksilberthermometer häufig recht sorglos ausgeführt werden.

Die vollständige Durchprüfung eines Quecksilberthermometers ist eine schwierige und langdauernde Sache. Gegenwartig ist der Experimentator instand gesetzt, sich diese Arbeit zu ersparen, da die physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg den Vergleich eingesandter Quecksilberthermometer mit dem Gasthermometer bis zu jedem praktikablen Grade der Annäherung ausführt. Man ist dadurch in der Lage, in jedem Institut ein korrigiertes Normalthermometer zu besitzen, auf welches die Gebrauchsinstrumente bezogen werden, und auch dem privaten Experimentator wird im allgemeinen ein solches Instrument zugänglich sein. Dadurch ist gegenwärtig der wesentlichste Teil der thermometrischen Vorarbeit auf den Vergleich des in Gebrauch zu nehmenden Instruments mit dem Normalthermometer reduziert.

Aber selbst bei Benutzung eines geeichten Thermometers muß man die wichtigsten Fehlerquellen kennen und berücksichtigen, wenn die erreichbare Genauigkeit von 1–2 Hundertstelgrad zwischen 0° und 100° wirklich erreicht werden soll und wenn bei höheren Temperaturen grobe Fehler von einigen Graden vermieden werden sollen.

Die wichtigsten Fehlerquellen sind: 1. die „Nachwirkungserscheinungen“ des Glases, 2. der „herausragende Faden“, 3. der tote Gang und 4. das Abdestillieren des Quecksilbers.

Die „Nachwirkungserscheinungen“¹⁾ haben zur Folge, daß das Volum des Thermometergefäßes nicht bloß von der jeweiligen Temperatur, sondern von der Vorgeschichte des jeweiligen Zustandes abhängt. Man unterscheidet zweierlei Arten von solchen Volumänderungen: 1. eine nichtumkehrbare, welche in einer relativ langsam fortschreitenden dauernden Volumverringerng zum Ausdruck kommt, und 2. eine umkehrbare, relativ rascher erfolgende Volumzunahme beim Erhitzen und Volumabnahme beim Abkühlen, die aber immerhin noch wesentlich langsamer erfolgt, als die Temperatureinstellung. Infolge dieser Vorgänge zeigt ein Thermometer 1. ein allmähliches, fast paralleles Ansteigen der Fixpunkte gegenüber der fest gedachten Skala resp. ein allmähliches (scheinbares) Sinken der Skala gegenüber der fest gedachten Kapillare, 2. darüber gelagert und wahrscheinlich ganz unabhängig davon ein zeitliches Nachhinken des Volums beim Übergang von einer Temperatur zur anderen. Diese Nachwirkung ist durch irgendeine von der Temperatur reversibel abhängige Zustandsänderung des Glases bedingt. Bei den bekannten Glassorten hat für eine gegebene Temperatur der Zustand, der bei einer höheren Temperatur stabil wäre, ein größeres spezifisches Volum, der Zustand, der bei einer niedrigeren Temperatur stabil wäre, ein kleineres Volum, verglichen mit dem Zustand, der bei der betrachteten Temperatur stabil ist. Wird daher ein Thermometer längere Zeit z. B. bei 100° gehalten, so daß sein Glas den Zustand Z_{100} angenommen hat, und dann rasch auf 0° gebracht, so nimmt das Glas zwar rasch die Temperatur 0° an, und sein Volum nimmt dementsprechend ab, aber das Glas verbleibt noch zum allergrößten Teil im Zustande Z_{100} . Sein Volum entspricht also dem Zustand Z_{100} bei der Temperatur 0° und ist größer als das Volum des bei 0° stabilen Zustandes Z_0 : die Quecksilberkuppe steht niedriger, als sie nach Erreichung des stabilen Zustandes stehen würde. Der „Eispunkt ist deprimiert“ gegenüber dem „stabilen Eispunkt“, und diese „Depression“ verschwindet nur langsam im Laufe der Zeit²⁾. (Nähere Angaben hierüber siehe weiter unten.)

¹⁾ Vgl. hierüber: Guillaume, *Thermometrie de precision*; Pernet-Winkelmann, *Winkelmanns Handbuch der Physik*, 2. Aufl. III, 25; Wiebe, *Mech. Zeitg.* 1912, 21 u. 33.

²⁾ Man kann sich von den hier in Betracht kommenden Verhältnissen durch folgende für den Chemiker anschauliche Hypothese ein Bild machen: Das amorph erstarrte Glas wird langsam unter Volumabnahme kristallinisch (dauernder Fixpunktanstieg) um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist

Die Größenordnung der in Betracht kommenden Änderungen und Änderungsgeschwindigkeiten kann man aus folgenden angenäherten Daten entnehmen.

a) Der bleibende Gesamtanstieg, den ein frisch hergestelltes Thermometer durch längeres Erhitzen im Laufe der Zeit erleidet, kann bei (kalifreiem) Hartglas (Jenaer Normalglas 16'', 59''' und französisches Verre dur) auf 5°—10°, bei gewöhnlichem Glas auf 10°—20° geschätzt werden.

Sofern es sich nicht um künstlich gealterte Instrumente handelt, beträgt bei Hartglasthermometern der Anstieg

bei Zimmertemperatur im ersten Jahr	0,03°, im zweiten	0,01°		
bei 100° am ersten Tage	0,1°, am zweiten	0,05°, am dritten	0,02°	
bei 200° in den ersten 10 Stunden	0,4°, in den zweiten	0,2°, in den dritten	0,1°	
bei 360° „ „ „ „ „	2,5° „ „ „ „	1° „ „ „ „	0,5°	

Bei gewöhnlichem Glas sind die entsprechenden Zahlen zirka fünfmal so groß.

Die aus der dauernden Volumkontraktion entspringende Unsicherheit in der Temperaturmessung kann man sehr verringern, wenn man das Thermometer vor der Ingebrauchnahme resp. vor der Eichung möglichst lange (mehrere Tage) einer möglichst hohen Temperatur aussetzt und ganz langsam abkühlt (künstliches Altern). Bessere Thermometer werden meist schon vom Glasbläser einem künstlichen Altern unterworfen. Ebenso Thermometer, welche von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht werden. (Abwechselndes Erwärmen und Abkühlen soll die Erreichung des Endzustandes beschleunigen¹⁾.)

Diese Vorsichtsmaßregel ist um so unerlässlicher, je höher die Temperaturen sind, welche mit dem Thermometer gemessen worden sollen. In letzterem Falle ist eine zeitweilige Kontrolle der Eispunktlage unbedingt erforderlich.

und je näher das Glas dem Endzustand ist, außerdem stellen sich bei jeder Temperatur Gleichgewichte zwischen Na- und K-Silikat ein, die indes zu ihrer Einstellung merklich Zeit erfordern; die Einstellungszeit ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. Ganz ähnlich würde sich ein Gemenge von Chromsulfat mit Kaliumpersulfat verhalten. Ein solches Gemenge zeigt eine allmähliche sehr langsame Oxydation zu Chromat, daneben ein Nachhinken zwischen violetterm und grünem Chromsalz bei Temperaturänderungen. Vgl. analoge Erscheinungen beim Schmelzen und Erstarren von Gelatinelösungen (v. Schroeder, Zeitschr. physik. Chem. 45, 75, 1902). Andere Hypothesen: Veröff. d. Physik.-Technisch. Reichsanstalt, Bd. II, p. 75 (Fußnote)

¹⁾ Vgl. Marchis, Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 553 u. 605 (1901).

Sollte nach einer längeren Messungsreihe der Eis- oder Siedepunkt einen merklichen Anstieg erfahren haben, so kann seine Lage für die zwischenliegenden Zeiten linear interpoliert werden.

b) Die Werte für die umkehrbaren Volumänderungen sind genauer untersucht. Die Eispunktsdepression (der Unterschied zwischen der Einstellung des Quecksilberfadens auf der Skala eines erwärmt gewesenen Thermometers fünf bis zehn Minuten nach dem Einbringen in schmelzendes Eis und der Einstellung nach wochenlangem Verweilen in schmelzendem Eis) hängt von der Dauer und Höhe der vorangegangenen Erwärmung und von der Glassorte ab.

Wurde das Thermometer vorher einige Zeit bei 100° gehalten, so beträgt die Depression für Jenaer Normalglas $16''$ und verre dure zirka $0,10^{\circ}$, für Jenaer $59''$ $0,04^{\circ}$ und kann für andere Temperaturen nach einer linearen Formel berechnet werden: $\Delta = 0,001^{\circ} \cdot t$, resp. $= 0,0004^{\circ} t$, wo t die vorangegangene Temperatur bedeutet. Bei gewöhnlichem Glas beträgt die Depression für 100° $0,2^{\circ}$ – $0,5^{\circ}$ und kann für andere Temperaturen nach der quadratischen Formel $\Delta = 0,00002 t^2$ bis $0,00005 t^2$ berechnet werden.

Die nachwirkende Volumvergrößerung beim Übergang von einer niedrigen Temperatur zu einer höheren verschwindet bei kalifreiem Hartglas relativ rasch: bei 100° nach weniger als einer Minute, bei 50° nach einigen Minuten, bei Zimmertemperatur nach einer halben Stunde ist der definitive Volumzustand (bis auf weniger als $0,01^{\circ}$) erreicht. Bringt man dagegen ein erhitzt gewesenes Thermometer auf eine niedrigere Temperatur, so verschwindet die Volumerweiterung viel langsamer. Bei Hartglas ist die Hälfte der erfahrenen Volumerweiterung bei 0° in zirka 1 bis 2 Tagen, 90% in zirka 8 Tagen verschwunden. Bei Zimmertemperatur sind die bezüglichen Zeiten zirka 12 Stunden und 2 Tage, bei 100° bzw. 3 Stunden und 12 Stunden. Bei gewöhnlichem Thüringer Glas sind die entsprechenden Zeiten zirka fünfzehn bis zwanzigmal so groß.

Die Unsicherheit, welche durch diese nachwirkende Volumänderung des Glases bedingt ist, wird dadurch eliminiert, daß man den Volumzustand des Glases zur Zeit der definitiven Temperaturablesung berücksichtigt. Von dem jeweiligen Volumzustand verschafft man sich Kenntnis, indem man entweder 1. unmittelbar auf die Temperaturmessung eine Eispunktsbestimmung folgen läßt oder 2. indem man dem Glase einen bestimmten Zustand erteilt durch vorangehendes Erwärmen auf eine bestimmte höhere Temperatur oder 3. indem man nach Maßgabe der oben mitgeteilten Zahlen den jeweiligen

Volumzustand aus der Vorgeschichte des Thermometers rechnerisch interpoliert¹⁾).

Das erste Verfahren ist stets anwendbar und gibt die sichersten Resultate, da es auch etwaige dauernde Volumänderungen berücksichtigt. Es wird daher bei allen Präzisionsmessungen anzuwenden sein. Zu Präzisionsmessungen eignen sich deshalb nur Thermometer, die eine Eispunktsbestimmung ermöglichen. Das zweite eignet sich nur für Messungen bei niedrigeren Temperaturen (in der Nähe von 0°), weil bei höheren die beim Erhitzen erfahrene Volumzunahme zu rasch verschwindet. Aus demselben Grunde muß die Messung möglichst rasch der Erwärmung folgen. Zur vorangehenden Erwärmung wird das Thermometer eine halbe Stunde lang in siedendem Wasser gehalten. Die dritte Methode endlich ist hauptsächlich da anwendbar, wo das Thermometer vor der Ablesung längere Zeit angenähert bei der betreffenden Temperatur gehalten wurde. Die Zeit kann um so kürzer sein, je höher die Temperatur ist. Sie ist ferner viel kürzer, wenn das Thermometer von niedrigeren auf höhere Temperaturen gebracht wird, als im umgekehrten Fall. Dies Verfahren wird man manchmal gezwungen sein anzuwenden, wenn das Thermometer fest in den Apparat eingebaut ist. Man versäume nicht am Anfang und am Ende einer längeren Versuchsreihe den Eispunkt unter definierten Bedingungen zu bestimmen (s. o.).

Korrektur für Glasausdehnung. Wenn ein Thermometer bezüglich Kapillare und Fixpunkte kalibriert ist, bleibt noch die Korrektur für die Glasausdehnung zu berücksichtigen. Diese variiert natürlich mit der Glassorte und soll, wenn möglich, bereits bei der Anfertigung des Instrumentes in Rücksicht gezogen werden. Ist dies unterblieben, so können — abgesehen von 0° und 100° — Fehler auftreten, die bei etwa 40° maximale Beträge von etwa $0,1^{\circ}$ bei Jenaer Glas $16'''$, $0,04$ bei $59'''$ annehmen. Unterhalb 0° und oberhalb 100° sind sie wesentlich größer.

Korrektur für Über- und Unterdruck. Infolge der Elastizität der Glaswand tritt eine Verschiebung des Nullpunktes und damit eine konstante additive Korrektur auf, wenn das Thermometer dem statischen Überdruck einer Flüssigkeit — beim Eintauchen — ausgesetzt wird oder in einem evakuierten Gefäß gasdicht eingesetzt ist. Die Größe des Effektes hängt vom Glasmaterial sowie Größe und Wandstärke der Kugel

¹⁾ Über „Kompensationsthermometer“ von Schott, welche praktisch frei von vorübergehenden Volumnachwirkungen sein sollen, siehe W. Hoffmann, Zeitschr. f. Instrum. 17, 257 (1897); Wiebe, ebenda 30, 245 (1910); C. Richter, Mech. Zeitg. 1910, 157.

ab und muß empirisch ermittelt werden. Smith und Menzies¹⁾ fanden Senkungen von 0,1 bis 0,17°, wenn der Druck von 748 auf 20 mm Hg erniedrigt wurde.

Der herausragende Faden. Zu sehr erheblichen Fehlern kann die Nichtberücksichtigung des „herausragenden Fadens“ führen. Das Thermometer kann häufig nicht vollständig auf die zu messende Temperatur gebracht werden, sondern es ragt ein längerer oder kürzerer Teil aus dem erwärmten Raum heraus. Dann muß durch Rechnung die Verlängerung bestimmt werden, welche der herausragende Faden erfahren würde, wenn er auf die Temperatur der Kugel gebracht würde. Dieses ergibt sich in Graden aus dem Ausdruck $(\alpha - \beta) h (t - t_0)$, wo α der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers, β der des Glases, h die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t_0 dessen mittlere Temperatur und t die abgelesene Temperatur ist²⁾. Der Faktor $(\alpha - \beta)$ hat für Thüringer Glas, für Jenaer Normalglas (16'') und französisches Hartglas den Wert 0,000156, für Jenaer schwerschmelzbares Borosilikatglas 59''' den Wert 0,000164.

Der unsichere Teil dieser Korrektur liegt in der Bestimmung der mittleren Temperatur t_0 des herausragenden Fadens, denn man erhält verschiedene Temperaturen mittels eines angelegten Thermometers, je nachdem man es etwas höher oder tiefer anlegt.

Weit bessere Dienste leistet für diesen Zweck ein sogenanntes Fadenthermometer³⁾, d. i. ein Thermometer mit sehr langem Quecksilbergefaß. Dasselbe wird dicht neben dem Hauptthermometer so angebracht (Fig. 34), daß der Beginn der Teilung etwa 1 cm tiefer als die Quecksilberkuppe des Hauptthermometers steht⁴⁾. Das untere Ende des Gefäßes des Fadenthermometers taucht in das Temperaturbad.

¹⁾ J. Am. Ch.-Sec. 32, 905 (1910).

²⁾ Ausgerechnete Tabellen bei Rimbach, Ber. Chem. Ges. 22, 3072, 1889 und besonders bei Dimmer, Wiener Ab. Ber. 122, II A 1439 und 1679, 1917 (ref. Z. f. Instr.-K. 34, 314, 1914). Die Dimmerschen Tabellen zitiert in Roth-Scheel, Tabellen. 5. Aufl. 1923

³⁾ Mahlke, Wied. Ann. 53, 987 (1894); Zeitschr. f. Instrum. 13, 58 (1893); Buckingham, Bull. Bur. of Stanol. 8, 237 (1911). Siehe auch Schluter, Chem. Zeitg. 39, 177 (1915); Adam, Zeitschr. f. Instrum. 27, 101 (1907).

⁴⁾ Die genauere Bedingung lautet: Das Fadenthermometer soll in einer solchen Höhe aufgehängt werden, daß, wenn man das in seiner Kapillare enthaltene Quecksilber noch in das verlängerte Gefäß aufgenommen denkt, dann das obere Ende des Gefäßes des Fadenthermometers mit der Quecksilberkuppe des Hauptthermometers in derselben Horizontale liegt. Es läßt sich am Fadenthermometer eine Hilfsteilung für Erfüllung dieser Bedingung anbringen; die Korrektur ist dann unmittelbar abzulesen.

Für die Länge des herausragenden Fadens ist in diesem Fall die Anzahl der Grade des Hauptthermometers zu setzen, welche gleich der Länge des Gefäßes des Fadenthermometers ist. (In Fig. 34 ist $h = 190^\circ$.) Ist die Kapillare des Hauptthermometers mit Erweiterungen versehen (sogenannte Thermometer mit unterdrückter Skala), so müssen diese mit Quecksilber gefüllten Erweiterungen ganz eintauchen.

Um für alle Temperaturen und für verschiedene Längen des herausragenden Fadens dies Verfahren anwenden zu können, wird man sich mehrere Fadenthermometer anlegen müssen.

Da alle diese Korrektionsmethoden mehr oder weniger unsichere Ergebnisse liefern, so ist es am besten, den Fehler selbst nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies gelingt einerseits durch passende Anordnung des Versuchs, andererseits durch die Benutzung von Thermometern mit kurzer Skala, die nur je 20° oder 50° umfaßt, so daß jedesmal nur ein kleiner Anteil des Fadens hervorragt. Thermometer der letzten Art sind namentlich von Zincke für die Bestimmung hochliegender Siede- und Schmelztemperaturen organischer Verbindungen eingeführt worden. Den gleichen Vorteil gewähren Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung (sog. metastatische Thermometer). Näheres siehe im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen.

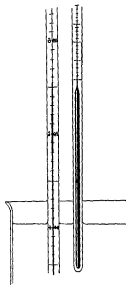


Fig. 34

Endlich kann man nach dem Vorgang von Richards und Wells¹⁾ den herausragenden Stiel des Thermometers mit einem Mantel umgeben, in welchem eine Flüssigkeit von konstanter und gemessener Temperatur zirkuliert. Je näher diese Temperatur der zu messenden ist, um so kleiner wird die Korrektion.

Der „tote Gang“. Eine Eigentümlichkeit, die insbesondere bei Thermometern mit feiner Röhre sehr bedenkliche Fehler bewirken kann, ist der tote Gang. Ein Thermometer zeigt bei derselben Temperatur einen niedrigeren Stand, wenn es ihn aufsteigend, und einen höheren, wenn es ihn absteigend erreicht hat. Es rührt dies von den kapillaren Widerständen her, welche der feine Quecksilberfaden erfährt, und durch welche die Elastizität des Gefäßes verschieden beansprucht wird, je

¹⁾ Zetschr. f. physik. Chem. 56, 358 (1906); ferner Drucker, Jiméno u. Kangro, Zetschr. f. physik. Chem. 90, 523 (1915)

nachdem diese Widerstände einen Über- oder Unterdruck bewirken. Nach den Versuchen von Pfaundler ist, wie auch zu erwarten war, der Betrag und die Unregelmäßigkeit des toten Ganges viel größer für absteigende, als für aufsteigende Temperaturen; daraus ergibt sich die Regel, bei der Messung von Temperaturunterschieden stets in einem Sinne die Einstellung zu bewirken, und zwar, wenn es irgend möglich ist, durch aufsteigende Temperaturen. Letzteres läßt sich fast immer erreichen, z. B. indem man das Thermometer aus der zu messenden Flüssigkeit nimmt, und es um ein Geringes abkühlt. Durch Anklopfen (senkrecht zur Thermometerachse) und ähnliche Erschütterungen des Thermometers unmittelbar vor der Ablesung beseitigt man gleichfalls den größten Teil des toten Ganges.

Abdestillieren des Quecksilbers. Insbesondere bei der Messung höherer Temperaturen (schon von 100° aufwärts) kann bei zu kurzem herausragendem Faden eine merkliche Destillation von der Kuppe aus eintreten, wodurch erhebliche Fehler verursacht werden können. Durch Aufdenkopfstellen des Thermometers und vorsichtiges Aufstoßen auf die Hand kann man meist die abdestillierte Quecksilbersäule mit der Hauptmasse wieder vereinigen. Bei hochgradigen mit CO_2 oder N_2 gefüllten Thermometern (s. S. 103), bei denen allerdings das Abdestillieren nur schwieriger eintritt, läßt sich der Schaden meist nicht wieder gutmachen. Man kann versuchen, das Thermometer so stark zu erhitzen, bis das Quecksilber eben in die obere Erweiterung tritt. Erfolgt hierbei keine Vereinigung mit dem abdestillierten Tropfen, so kann man immer noch das Thermometer zu weniger genauen Messungen benutzen, indem man (nach erneuter Eispunktsbestimmung) die Kuppe des zusammenhängenden Fadens abliest.

Die Ablesung eines Thermometers geschieht zweckmäßig mit der Lupe oder noch besser mit Ablesemikroskop (resp. Fernrohr), welches mit Okularmikrometer versehen ist.

Trägheit der Einstellung. Wenn ein Thermometer nicht gleich die Temperatur des zu messenden Objektes hat, so braucht es je nach Umständen verschiedene Zeiten zur Einstellung. Bestimmend für deren Dauer sind außer den Ursachen des „toten Ganges“ der anfängliche Temperaturunterschied, sowie Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Instrument und Objekt. In einer Flüssigkeit wird ein Thermometer sich rascher einstellen als in Luft, weil diese kleinere Wärmekapazität hat; ebenso wird die Zeit kürzer, wenn das Objekt bewegt wird (Strömung), als wenn es ruht. In einer kräftig gerührten Flüssigkeit ist die Hälfte des jeweiligen Temperaturunterschiedes zwischen Thermometer

und Bad verschwunden in etwa 3–10 Sekunden, in einer ungerührten in etwa 15–30 Sekunden, in einem bewegten Gase in etwa 3–10 Minuten, in einem stagnierenden Gase etwa 15–30 Minuten¹⁾. Verminderung der Wandstärke des Thermometerkörpers hat den gleichen Effekt. Kann man alle diese bestimmenden Umstände messen, so ergibt sich eine für jedes Instrument charakteristische Größe, der Trägheitskoeffizient.

Die Erscheinung spielt eine Rolle bei der Messung sehr kleiner Temperaturunterschiede, welche mit langsamer Veränderung des Objektes verbunden ist (vgl. Präzisionskryoskopie, Cap. 12), und bei der meteorologischen Bestimmung von Lufttemperaturen.

Man kann ein Thermometer ohne Gefahr aus einem Flüssigkeitsbad ins andere bringen, wenn der Temperaturunterschied nicht mehr als 50° beträgt.

Bestimmung einer Temperatur mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometers²⁾. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt vergleicht eingesandte Thermometer aus Hartglas mit dem Gasthermometer. In der Korrekturstabelle wird ferner die Depression des Eispunktes von einhalbstündiger Erwärmung auf 100° mitgeteilt. Die Korrekturen gelten für eine vertikale³⁾ Lage des vollständig eingetauchten Thermometers und beziehen sich auf den „stabilen“ Volumzustand des Glases, welchen es nach längerem Verweilen bei der betreffenden Temperatur annehmen würde⁴⁾. Sie sind also auch ohne weiteres zu benutzen, wenn das Thermometer von einer niedrigeren Temperatur auf die zu messende höhere gebracht wurde. (Vgl. S. 90.) War dagegen das Thermometer vorher auf eine höhere Temperatur erwärmt gewesen, so muß bei genauen Messungen der Volumzustand des Glases bei der Ablesung durch eine nachherige

¹⁾ Vgl. dazu Hartmann, Zeitschr. f. Instrum. 17, 14 u. 129 (1897); Jaeger u. v. Steinwehr, Zeitschr. f. phys. Chem. 53, 150 (1905); 54, 428 (1906); Meißner, Zeitschr. f. Instrum. 31, 227 (1911); Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 348 (1899); Schmidt, Meteorolog. Zeitschr. 27, 400 (1910).

²⁾ Grützmacher, Wied. Ann. 68, 772 (1899), Scheel, Beibl. zu Zeitschr. f. Instrumentenkunde 17, 91, 97, 105 (1897).

³⁾ Wird das Thermometer in horizontaler Lage benutzt, so muß von der Ablesung ungefähr $l \times 0,0013^\circ$ abgezogen werden, wenn l die Länge des Quecksilberfadens in cm ist.

⁴⁾ Neuerdings werden die Korrekturen auf Wunsch auch bei Laboratoriumsthermometern auf den jeweiligen (unmittelbar nach der Messung zu findenden) Eispunkt bezogen. Im Prüfungsschein für „Hauptnormalthermometer“ werden alle Korrekturen (Kaliber, Gradwert, Gasthermometer, Eispunkt, innerer und äußerer Druck) einfach angegeben.

Eispunktsbestimmung ermittelt und in Rechnung gebracht werden Ebenfalls durch Eispunktsbestimmungen für einen bekannten Volumzustand kann eine etwaige dauernde Volumkontraktion ermittelt werden.

Beispiel: Ein von der P. T. R. geprüftes Laboratoriumsthermometer aus 16'' hatte folgende Korrektions-tabelle:

„Die Angaben des Thermometers sind zurzeit der Prüfung (1894)

in der Nahe von				0°	um 0,12° zu hoch		
„	„	„	„	10°	„	0,13°	„
„	„	„	„	20°	„	0,14°	„
„	„	„	„	30°	„	0,15°	„
„	„	„	„	40°	„	0,13°	„
„	„	„	„	50°	„	0,12°	„
„	„	„	„	60°	„	0,12°	„
„	„	„	„	70°	„	0,10°	„
„	„	„	„	80°	„	0,09°	„
„	„	„	„	90°	„	0,09°	„
„	„	„	„	100°	„	0,10°	„

Die Depression nach einhalbstündigem Erhitzen auf 100° wurde zu 0,06 ermittelt.“

Mit diesem Thermometer wurde 1907 ein Schmelzpunkt bestimmt. Die Einstellung des Fadens geschah bei 38,85°. Die Länge des herausragenden Fadens betrug etwa 27°, die Temperatur des Zimmers war 18°. Da die Gradlänge etwa 4 mm betrug, so findet man aus der Tabelle die Korrektion für den herausragenden Faden zu +0,17°. Dieselbe Korrektion ergab sich mit Hilfe eines Fadenthermometers. Bei vollständig eingetauchtem Faden wäre die Einstellung also $38,85^\circ + 0,17^\circ = 39,02^\circ$. Da das Thermometer vorher monatelang bei Zimmertemperatur gelegen hatte und die Schmelzpunktsbestimmung über eine halbe Stunde dauerte, so kann angenommen werden, daß der der Temperatur von 40° entsprechende Volumzustand bei der Ablesung bereits erreicht war. Wenn also seit der Prüfung keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hatte, so wäre die korrigierte Schmelztemperatur = $39,02^\circ - 0,13^\circ = 38,89^\circ$ zu setzen. Zur Sicherheit wurde unmittelbar nach der Schmelzpunktsbestimmung eine Eispunktsbestimmung gemacht. Der Faden stellte sich bei +0,15° ein. Wenn keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hatte, so müßte der Eispunkt nach einer vorherigen Erwärmung auf etwa 40° bei +0,12° — $0,0006 \times 39^\circ = 0,10^\circ$ liegen. Es hat also im Laufe der dreizehn Jahre Volumkontraktion stattgefunden, welche einer scheinbaren Senkung der Skala um 0,05°

entspricht. Im Jahre 1907 sind mithin alle Korrekturen um $0,05^{\circ}$ zu vergrößern¹⁾, in den vorausgegangenen Jahren proportional weniger ($0,004^{\circ}$ pro Jahr).

Die korrigierte Schmelztemperatur ist also $38,89^{\circ} - 0,05^{\circ} = 38,84^{\circ}$. Übersichtlich gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen:

Abgelesene Einstellung	$38,85^{\circ}$	-
Korrektion wegen herausragenden Fadens	$+ 0,17^{\circ}$	
Korrektion laut Korrektionstabelle	$- 0,13^{\circ}$	
Korrektion wegen Eispunktshebung	$- 0,05^{\circ}$	
	<hr/>	
	$38,84^{\circ}$	

Die Genauigkeit dieses Resultates beträgt wegen der Unsicherheit der einzelnen Korrekturen etwa $\pm 0,02^{\circ}$.

Thermometrie mit nachfolgender Nullpunktsbestimmung. Wie S. 92 erwähnt, sollte bei Präzisionsmessungen auf jede Temperaturbestimmung unmittelbar eine Eispunktsbestimmung folgen. Man kann sich für jedes geprüfte Laboratoriumsthermometer eine Korrektionstabelle einrichten, welche die an der Differenz: Temperaturablesung minus Eispunkt anzubringenden Korrekturen enthält. Eine derartige Korrektionstabelle behält jahrzehntelang ihren Wert, da sie nur Bestandteile enthält (Kaliber, Gradwert usw.), welche von der Vorgesichte des Thermometers nicht merklich beeinflusst werden. Die zeitlich veränderlichen Bestandteile (dauernde Kontraktion, vorübergehende Eispunktsdepression) sind aus der Tabelle eliminiert und werden durch die Eispunktsbestimmung berücksichtigt.

Es bezeichne L_t die Skalenablesung bei der Messung, ε_t den unmittelbar darauf bestimmten also zur Temperatur t gehörigen Eispunkt (d. i. die Skalenablesung bei der Eispunktsbestimmung); K_h die Korrektion wegen des herausragenden Fadens, K_t die Korrektion laut Korrektionstabelle, so ist die korrigierte Temperatur (t)

$$t = (L_t - \varepsilon_t) + K_h + K_t.$$

Wenn man sich eine derartige Korrektionstabelle für K_t nicht direkt von der P. T. R. herstellen läßt, so kann man sie etwas ungenauer auch rückwärts aus einem gewöhnlichen Prüfungsschein berechnen.

¹⁾ Allgemein sind alle Korrekturen um den Betrag $t_0 - \varepsilon_t - \frac{\Delta \cdot t}{100}$ zu verbessern, wenn ε_0 den Eispunkt zurzeit der Prüfung, ε_t den nach der Temperatur t beobachteten Eispunkt, Δ die Depression nach einhalbstündigem Erwärmen auf 100° bedeuten. Dies gilt indes nur für Korrektionstabellen, die, wie die obige, sich auf den „stabilen“ Volumzustand beziehen.

Es ist nämlich $K = (K_t - K_r) - \frac{\Delta \cdot t}{100}$, worin K_t und K_r die von der P. T. R. in üblicher Weise angegebenen Korrekturen für die Temperaturen t^0 und 0^0 , Δ die ebenfalls in jedem Prüfungsschein angegebene Eispunktsdepression für halbstündiges Erwärmen auf 100^0 bedeuten. Die Vorzeichen sind zu beachten!

In unserem Beispiel würde sich die Tabelle für K folgendermaßen (in $0,01^0$) berechnen.

t	K_t	$-K_r$	$-\frac{\Delta \cdot t}{100}$	$= K$
				abgerundet auf $0,01^0$
0^0	$-0,12$	$+0,12$	-0	$0,00$
10^0	$-0,13$	$''$	$-0,006$	$-0,02$
20^0	$-0,14$	$''$	$-0,012$	$-0,03$
30^0	$-0,15$	$''$	$-0,018$	$-0,05$
40^0	$-0,13$	$''$	$-0,024$	$-0,03$
50^0	$-0,12$	$''$	$-0,030$	$-0,03$
60^0	$-0,11$	$''$	$-0,036$	$-0,03$
70^0	$-0,10$	$''$	$-0,042$	$-0,02$
80^0	$-0,09$	$''$	$-0,048$	$-0,02$
90^0	$-0,09$	$''$	$-0,054$	$-0,02$
100^0	$-0,10$	$''$	$-0,060$	$-0,04$

Die Korrektur der Temperaturbestimmung im Beispiel sieht folgendermaßen aus:

Ableseung L_t	$+38,85$
Eispunkt E_t	$+0,15$
rohe Temperatur $L_t - E_t$	$38,70$
Korrektur wegen herausragenden Fadens K_h	$+0,17$
Korrektur laut Tabelle K_t	$-0,03$
demnach korrigierte Temperatur	$38,84$

Eispunktsbestimmung, Möglichst reines Eis¹⁾ wird in einem reinen Mörser oder mittels eines reinen Messers feingestampft resp. geschabt. Dieses feinzerteilte Eis wird mit destilliertem Wasser abgespült und zu einem dicken Brei angerührt. Das zum Abspülen und Anrühren verwendete destillierte Wasser ist zweckmäßig vorher auf 0^0 oder noch besser unter 0^0 abgekühlt. Der Eisbrei kommt in ein Becherglas von

¹⁾ Bei Kunsteis kann man meist mit genügender Zuverlässigkeit auf die Reinheit des Eises schließen, wenn das Schmelzwasser mit Silberion keine Chlorionreaktion zeigt

etwa 250 ccm, das zweckmäßig seinerseits in einem größeren ebenfalls mit Eis gefüllten steht. Ist man im Besitz von Dewargefäßen, so können diese zur Aufnahme des Eisbreies dienen.

Das Thermometer wird bis über den Nullpunkt in den Eisbrei gesteckt und nach genügender Zeit (siehe Einstellungszeit) unter leichtem seitlichem Anklopfen abgelesen. Beim Ablesen wird es für kurze Zeit bis etwas über den Nullpunkt aus dem Eisbrei herausgezogen. Die Ablesung wird nach mehrmaligem Versenken in den Eisbrei nach einiger Zeit wiederholt.

Eichung des Quecksilberthermometers. Ein jedes Thermometer besitzt Kaliber- und Skalafehler und muß vor dem Gebrauch geeicht werden. Dies kann auf drei Wegen geschehen. 1. Durch Vergleichung mit einem geprüften Thermometer, 2. durch Bestimmung einer Anzahl von Fixpunkten, 3. durch direkte Bestimmung des Kaliber- und Skalafehlers an verschiedenen Stellen der Skala. Der bequemste und häufigst angewandte Weg ist der erste.

Vergleichung eines Thermometers mit einem Normalthermometer. Beide Thermometer werden in ein größeres Gefäß mit einer Flüssigkeit gehängt. Bis 100° dient Wasser¹⁾, bis etwa 300° Paraffinöl resp. geschmolzenes festes Paraffin, darüber hinaus eine geschmolzene Lösung von Kal- und Natronsalpeter. Die Quecksilberkugeln beider Thermometer müssen dicht beieinander sein. Das Temperaturbad wird dauernd gut gerührt und seine Temperatur während der Messung langsam erhöht (etwa ein kleinstes Teilungsintervall pro Minute). Abgelesen wird mit Lupe oder Fernrohr, wobei die Zehntel des kleinsten Intervalls geschätzt werden. Vor dem Ablesen wird angeklopft. Die Korrektur für den herausragenden Faden ist gering, wenn gleichviel Grade bei beiden Thermometern herausragen. Die Volumnachwirkungen des Glases müssen nach Maßgabe des S. 90 und folg. Gesagten für jedes Thermometer in Rechnung gezogen werden. Falls das zu vergleichende Thermometer aus derselben Glassorte besteht, wie das Normalthermometer, können diese Korrekturen verschwindend klein gemacht werden, wenn man vor Beginn des Vergleiches beiden Thermometern denselben Volumzustand erteilt (etwa durch halbstündiges Verweilenlassen in siedendem Wasser oder durch langes Verweilenlassen bei Zimmertemperatur) und sie dann im Verlauf des Vergleiches ganz gleich behandelt.

Beim Vergleiche bei höherer Temperatur trägt man der dauernden Volumverkleinerung Rechnung, indem man vor und nach dem Vergleich

¹⁾ Über Dampfbäder für den Vergleich von Thermometern siehe Wiebe, Zeitschr. analyt. Chem. 30, 1.

den Eispunkt unter gleichen Umständen bestimmt und für die zwischenliegenden Zeiten die Eispunktlagen interpoliert.

Eichung mit Hilfe einer Reihe von Fixpunkten. Zwischen 0° und 100° können folgende Umwandlungspunkte¹⁾ (scheinbare Schmelzpunkte) zum Eichen dienen. Die Temperaturen sind auf die Wasserstoffskala bezogen.

$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	19,525
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	19,987
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	25,90°
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	$32,383 \pm 0,001$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1\text{H}_2\text{O}$	35,2
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$	47,9
$\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$	$50,674 \pm 0,005$
$\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$58,089 \pm 0,005$
$\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	73,3
$\text{Ba}(\text{HO})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	77,9

Es werden unter gutem Rühren die Schmelzpunkte und nicht die Erstarrungspunkte beobachtet.

Der Schmelzpunkt des Naphthalins ist von Landolt²⁾ sehr sorgfältig gemessen und $\approx 80,03^\circ$ gefunden worden.

Ferner können folgende Schmelzpunkte *S* und Siedepunkte *K* (bei 760 mm) dienen:

Naphthalin (<i>K</i>)	$218,0 + 0,051 (B - 760)$
Zinn (<i>S</i>)	231,8
Benzophenon (<i>K</i>)	$305,9 + 0,063 (B - 760)$
Cadmium (<i>S</i>)	320,9
Blei (<i>S</i>)	327,3
Quecksilber (<i>K</i>)	$356,9 + 0,075 (B - 760)$
Zink (<i>S</i>)	419,4
Schwefel ³⁾ (<i>K</i>)	$444,51 + 0,010 (B - 760) - 0,000043 (B - 760)^2$

In diesen Formeln bedeutet *B* den Barometerstand in mm Quecksilber. Die Temperaturen beziehen sich auf die Wasserstoffskala.

¹⁾ Th. W. Richards u. J. B. Churchill, Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 313 (1899); Th. W. Richards u. R. Cl. Wells, daselbst 43, 465 (1903), 56, 348 (1906); Th. W. Richards u. F. Wrede, daselbst 61, 313 (1907); Richards u. Kelley, J. Am. Ch. Soc. 33, 847 (1911). Für Temperaturen unter 0° siehe Richards u. Jackson, daselbst 56, 362 (1906).

²⁾ H. Landolt, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 360 (1889).

³⁾ Mueller u. Burgess, J. Am. Ch. Soc. 41, 745 (1919).

Temperaturfixpunkte, die außerhalb des Gebietes der Quecksilberthermometer liegen, sind¹⁾, bezogen auf die thermodynamische Skala:

Quecksilber (<i>S</i>)	— 38,89	Antimon (<i>S</i>)	+ 630
Kohlendioxyd (<i>K</i>)	— 78,53	Chlornatrium	+ 800
Schwefelkohlenstoff (<i>S</i>)	— 112,0	Silber (im Vacuum)	+ 960
Sauerstoff (<i>K</i>)	— 182,98	Gold	+ 1063
Stickstoff (<i>K</i>)	— 195,6	Kupfer (im Vacuum)	+ 1083
Wasserstoff (<i>K</i>)	— 252,8	Palladium	+ 1549
Helium (<i>K</i>)	— 268,8	Platin	+ 1755

Die Eichung für Temperaturen in der Nahe von 0° kann mit Hilfe bekannter Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers durch aufgelöste Stoffe erfolgen²⁾. Der kryohydratische Punkt des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist genau zu $-1,824^\circ$ bestimmt.

Die Eichung eines Quecksilberthermometers durch Kalibrieren der Kapillare ist seit der Einführung der amtlichen Thermometerprüfung durch die P. T. R. eine Aufgabe, die fast nie im Laboratorium ausgeführt zu werden braucht. Die Beschreibung kann daher an dieser Stelle unterbleiben. Näheres findet sich in: Guillaume, *Traité pratique de thermométrie de précision* (Paris 1889); Wiss. Abhandlg. der P. T. R. I, 39; Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., III, 15; Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.

Die Entwicklung bekannter Wärmemengen durch elektrische Heizung oder durch chemische Reaktionen ist ebenfalls zur Kalibrierung von Thermometerintervallen brauchbar³⁾.

Quecksilberthermometer für höhere Temperaturen. Dank den Bemühungen der Jenaer Glaswerke ist es gelungen, Glaser herzustellen, welche sich zur Herstellung von Thermometern bis zu etwa 675° eignen, für noch höhere Temperaturen — bis 750° — wird neuerdings Quarzglas verwendet⁴⁾. Da Quecksilber bei etwa 350° siedet, so ist der Raum über dem Quecksilber in derartigen Thermometern mit Kohlendioxyd oder Stickstoff unter Druck gefüllt. Teils wegen der Nachwirkungserscheinungen des Glases, hauptsächlich aber wegen der Unsicherheit der Korrektur für den herausragenden Faden sind Quecksilberthermometer bei höheren Temperaturen zunehmend unsichere Instrumente. Zu

¹⁾ Vgl. Henning, Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Braunschweig 1915; daselbst ausführliche Angaben und Kritik.

²⁾ Richards u. Jackson, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 302 (1906).
Richards u. Thorvaldson, J. Am. Ch. Soc. 37, 81 (1915).

³⁾ Richards u. Tamaru, J. Am. Ch. Soc. 42, 1374 (1920).

⁴⁾ Erhältlich bei Siebert u. Kühn in Kassel.

großen Fehlern, eventuell zum Verderben des Thermometers, kann das Abdestillieren des Quecksilbers (s. o.) führen.

Die Bestimmung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen, sowie sehr kleiner Temperaturdifferenzen geschieht am besten auf elektrischem Wege. Das Erforderliche wird im Kapitel über elektrische Messungen besprochen werden.

Andere Flüssigkeitsthermometer. Von anderen Flüssigkeiten als Quecksilber sind in Gebrauch Alkohol, Toluol und Pentan. Sie haben größere Ausdehnungskoeffizienten als Quecksilber — etwa fünf- bis sechsmal so groß — der darin liegende Vorteil wird aber durch größere Wärmekapazität und geringere Wärmeleitung, also größere Tragheit¹⁾, wesentlich eingeschränkt. Sie können aber bei viel tieferen Temperaturen gebraucht werden (Alkohol bis etwa -60° , Toluol bis -90° , Pentan²⁾ bis -200°). Pentanthermometer werden deshalb vielfach benutzt; sie sind auch aichfähig³⁾.

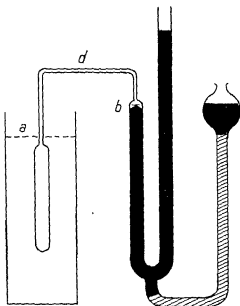


Fig. 35

Luftthermometer. Da Luft- und überhaupt Gas-thermometer stark von der Störung des „schädlichen Raumes“ beeinflusst werden können, welcher nicht die Temperatur des Objektes annimmt, so benutzt man sie für genaue Messungen nur in der Gestalt der eingangs besprochenen Präzisionsinstrumente, für welche alle Korrekturen umständlich zu ermitteln sind. Dagegen können sie für Messungen geringer Genauigkeit oft mit Vorteil dienen, zumal man sie sehr einfach selbst herstellen kann und ihre Empfindlichkeit die

¹⁾ Toluolthermometer zeigen geringere Tragheit als zu erwarten stände.

²⁾ Vgl. Rothe, Zeitschr. f. Instrum. 22, 192 (1902), Hoffmann u. Rothe, ebenda 27, 265 (1907).

³⁾ Wenn das Instrument unterhalb von -100° gebraucht worden ist, darf man es nicht plötzlich aus dem Bade nehmen, sondern es langsam warm werden lassen, weil es sonst wegen der Zähigkeit des Pentans gesprengt werden kann.

des Quecksilberthermometers weit übertrifft. Denn Luft dehnt sich beim Erwärmen von 0° bis 1° um 0,00367 ihres Volumens aus, Quecksilber dagegen nur um 0,000182, und weiter wird die Benutzung als Differentialinstrument — für kleine Intervalle — dadurch erleichtert, daß man Sperrflüssigkeiten von niedriger Dichte benutzen kann, so daß mit Öl als Sperrflüssigkeit mehr als der zehnfache Betrag gegenüber Quecksilber erreicht wird. Die Grundform des Luft- oder Gasthermometers ist aus Fig. 35 erkennbar und bedarf kaum einer Beschreibung. Mittels des Nivelliergefäßes stellt man stets auf die Marke *b* ein und liest die Druckhöhe ab.

Das Gefäß soll etwa 50 cm^3 fassen, die Rohrleitung von *a* bis *b* kann leicht auf $0,5 \text{ cm}^3$, d. h. auf 1% , reduziert werden. Man erhält für 1° Temperaturzunahme eine Erhöhung des Druckes von 760 mm Hg um rund 2,8 mm Hg.

Die Einführung eines Tropfens Quecksilber bei *d*, der als Marke dient, verfeinert die Einstellung, verlangt aber sehr vorsichtiges Arbeiten, damit er nicht herausgetrieben wird.

Dampfdruckthermometer. Von der Störung durch den „schädlichen Raum“ völlig unabhängig ist das „Dampfdruckthermometer“¹⁾, welches von der Tatsache Gebrauch macht, daß bei gegebener Temperatur der Dampfdruck eines definierten Stoffes — am besten einer chemisch reinen Flüssigkeit — einen völlig bestimmten reproduzierbaren Wert hat. Um ein solches Instrument herzustellen, bringt man in ein Rohr von der Form Fig. 36, in der rechts das Manometer angedeutet ist, eine kleine, dünnwandige Glaskugel, die soweit wie möglich mit der zu verwendenden, ausgekochten Flüssigkeit gefüllt ist, pumpt dann durch *a* möglichst weit aus, schmilzt dort ab und sprengt die Kugel durch Erwärmen. Etwa in das Manometerrohr gespritzte Flüssigkeit ist leicht durch Kühlen zurückzubringen. Das Instrument ist dann gebrauchsfähig. Es empfiehlt sich, den rechten Manometerschenkel ebenfalls zu evakuieren und zu verschließen. Bei der Benutzung kommen nur die allgemeinen Grundsätze der Manometer

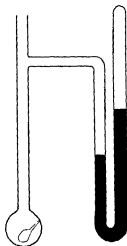


Fig 36.

¹⁾ Als Meßinstrument vorgeschlagen von A. Stock, Ber. Chem. Ges 39, 2060 (1906) sowie von Thiel und Caspar, Zeitschr. f. physik. Chem 86, 257 (1914). Eine einfache Form für Differentialmessungen bei Menzies, J. Am. Ch. Soc 43, 2309 (1921)

(s. Kap. 7) in Betracht. Da man Manometer beliebig großer Empfindlichkeit benutzen kann, hat das Instrument eine sehr große Anpassungsfähigkeit, vorausgesetzt muß nur werden, daß die Temperatur des Objektes tiefer liegt als die des Manometers. Nachwirkungs- und Trägheitserscheinungen fallen völlig weg.

Ist die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit nicht bekannt — etwa weil sie aus einem Gemisch besteht — so kann man natürlich durch Vergleich mit einem Quecksilberthermometer empirisch eichen. Da der Dampfdruck logarithmisch mit der Temperatur steigt, so ist die Empfindlichkeit größer als die des Luftthermometers. Ist etwa Aceton verwendet worden, so ändert sich der Druck am Siedepunkt 56° für 1° um etwa 29 mm Hg, während ein Luftthermometer nur 2,8 mm Ausschlag zeigen würde. Die Hauptfehlerquelle ist Gegenwart von Luftresten infolge von schlechtem Auspumpen.

Fünftes Kapitel

Thermostaten

Schmelztemperaturen. Da die meisten Vorgänge im Gebiete der physikalischen Chemie von der Temperatur in hohem Maße beeinflußt werden, so ist die Herstellung und Erhaltung konstanter Temperaturen eine Aufgabe, welche immer wieder gelöst sein muß, wenn Messungen von einigem Wert gemacht werden sollen. Es gibt hierzu drei Prinzipien: man führt entweder mehr Wärme zu, als den unvermeidlichen Verlusten entspricht, und führt den Überschuß bei konstanter Temperatur ab, oder man sorgt durch eine selbsttätige Regulierung dafür, daß genau der Verlust gedeckt wird, oder endlich man arbeitet mit konstantem Wärmefluß. Dies kann besonders dann geschehen, wenn das Gebilde selbst wenig Wärme entwickelt oder verbraucht und gut, aber nicht völlig thermisch isoliert ist, wie z. B. der Inhalt eines Dewargefäßes (vgl. S. 125). Dies gilt, wenn eine Temperatur zu halten ist, die höher liegt als die der Umgebung; die Regel für den umgekehrten Fall ergibt sich von selbst.

Den ersten Fall verwirklicht man mit Hilfe von Änderungen der Formarten. Hierher gehört zunächst das beste derartige Verfahren, die

¹⁾ Über Formen für kondensierte Gase und damit ausgeführte Messungen vgl. Stock u. Henning, *Zeitschr. f. Physik* 4, 226 (1921), sowie Thiel und Caspar, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 86, 257 (1914). Näheres bei F. Henning, *Temperaturmessung* (Braunschweig bei Vieweg).

Erhaltung der Schmelztemperatur des Eises. Durch die große Sicherheit, mit welcher diese Temperatur sich herstellen und erhalten läßt, ist sie für diesen Zweck in erster Linie geeignet.

An Orten, wo reiner Schnee selten ist, wie in allen größeren Städten, dient für diesen Zweck am besten gestoßenes Eis. Man läßt sich aus hartem Holze einen Mörser von 30 oder mehr Zentimeter Weite und Tiefe drehen¹⁾, den man mit einem übergreifenden, in der Mitte durchlöchernten Deckel von Zinkblech und einer gewichtigen Keule ausstattet. Das Zerkleinern des Eises geht in einem solchen Mörser sehr schnell vor sich, wobei der Deckel das Herumspringen der Stückchen verhindert. Man Sorge dafür, daß niemals das zu Kaltemischungen benutzte Kochsalz in den Mörser gelangt, am besten, indem man den Kochsalzvorrat in einem anderen Raume unterbringt²⁾.

Um die Temperatur von 0° sicher zu erhalten, ist es erforderlich, die fraglichen Gegenstände ganz in das zerkleinerte Eis einzubetten, und nur so viel Schmelzwasser sich ansammeln zu lassen, daß keine Luft zwischen die Eisstückchen eindringt. Wasser, in welchem Eisstücke herumschwimmen, hat auch bei kräftigem Umrühren nie die Temperatur 0°, sondern stets eine höhere, welche von der Größe des Gefäßes und der Ausgiebigkeit des Rührens abhängt.

Handelt es sich um sehr genaue Temperaturen (innerhalb 0,01°), so ist das gewöhnliche Eis nicht immer rein genug. Man benutzt es dann dazu, ein Gefäß mit destilliertem Wasser, welches zum allergrößten Teil gefroren ist, auf Null zu halten, und hat in letzterem die gewünschte Temperatur.

Außer dem Eis sind andere Flüssigkeiten bei ihren Erstarrungspunkten zum Konstanterhalten von Temperaturen nur selten in Gebrauch gekommen. Die Ursache davon liegt daran, daß es schwer ist, andere Stoffe außer Wasser in größeren Mengen rein zu erlangen, und noch schwerer, sie beim Gebrauch in diesem Zustande der Reinheit zu erhalten. Als Beispiel für den gelegentlichen Gebrauch anderer Flüssigkeiten sei das mit Essigsäure beschickte „Essigkalorimeter“ von de Visser³⁾, ferner der von Richards und Wells⁴⁾ vorgeschlagene „Glaubersalzthermostat“ erwähnt.

¹⁾ Man vermeide Mörser mit eingesetzten Boden.

²⁾ Eine brauchbare Eismühle, die das Eis fein zerteilt, liefert das Alexanderwerk in Berlin.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 767 (1802)

⁴⁾ Th. W. Richards u. R. Cl. Wells, Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 465 (1903). Betr. Verwendung von Benzol (+ 5,4°) vgl. v. Halban u. Kirsch, Zeitschr. f. physik. Chem. 82, 328 (1913).

Zur Konstanterhaltung von Temperaturen unter 0° bis -30° können wasserige „Kryohydrate“ dienen¹⁾. Man stellt sich dieselben durch Aushierlassen konzentrierter Salzlösungen her. Unter beständigem Sinken der Temperatur scheidet sich solange Eis oder Salz aus, bis die kryohydratische Temperatur erreicht ist. Von da ab bleibt die Temperatur bis zum vollständigen Erstarren konstant. Der umgekehrte Weg: Vermengen von Eis resp. Schnee mit überschüssigem Salz, gibt nur bei feinem Zerteilen und sehr innigem Mengen konstante Resultate. Beim Gebrauch wird der mit dem kryohydratischen Gemenge besetzte Thermostat in eine Kältemischung von etwas niedrigerer Temperatur gestellt, als die Gefriertemperatur des Kryohydrats ist. Zwischentemperaturen stellt man sich durch Gemenge mehrerer Salze her. Folgende Tabelle²⁾ enthält die angenähernten kryohydratischen Temperaturen einiger in genügend reinem Zustande billig zu erhaltender Salze. Die Zahl der geltenden Ziffern gibt ein Bild von der Genauigkeit.

$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$	$-54,9^0$	$\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$	$-10,5^0$
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{ aq}$	$-36,5$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$	$-6,55^0$
$\text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{ aq}$	$-33,6$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$	$-3,9$
$\text{NaCl} \cdot 2 \text{ aq}$	$-21,2^0$	KNO_3	$-2,9$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$-19,05$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ aq}$	$-2,1$
NaNO_3	$-18,5$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$	$-1,824^0$
NH_4NO_3	$-17,35$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$	$-1,2$
NH_4Cl	$-15,8$	Kalialaun	$-0,47$
KCl	$-11,1$	Ammonalaun	$-0,21$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5 \text{ aq}$	-11		

Viel gebraucht wird festes Kohlendioxyd als Brei mit Äther³⁾. Der Punkt liegt bei $-78,5^0$.

Siedetemperaturen. Viel ausgiebiger erweist sich die zweite Art der Änderung der Formart, das Sieden. Hier haben wir eine ganze Reihe von Flüssigkeiten, welche zur Erhaltung konstanter Temperaturen durch Sieden angewendet werden können.

Der typische Apparat für diesen Zweck ist in Fig. 37 angegeben. Er besteht aus zwei ineinander gesetzten Gefäßen von zweckentsprechender Form (meist zylindrisch) und Größe. In dem Zwischentraum zwischen

¹⁾ Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 372 (1895). — Über Schmelzen und Eutektika für hohe Temperaturen siehe Roth-Scheel, Physik.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. 1923, daselbst ausführliche Angaben; ferner G. Stern, Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 667 (1909).

²⁾ Vgl. auch die Angaben auf S. 112.

³⁾ Vgl. darüber Thiel u. Caspar, Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 257 (1914).

beiden Gefäßen befindet sich die fragliche Flüssigkeit, welche im Sieden erhalten wird, und die im Überschuß gebildeten Dämpfe treten in den Kühler, aus dem sie in flüssigem Zustande wieder in den Kessel zurückgelangen. Je nach der zu erhaltenden Temperatur stellt man den Apparat aus Weißblech, weich gelötet, aus Kupfer, hart gelötet, aus Glas oder Porzellan her. Für Wasser ist Weißblech schlecht geeignet, da es bald durchrostet; viel besser ist verbleites Eisenblech. In den inneren Raum, der die zu erwärmenden Gegenstände aufnimmt, wird Wasser, Glycerin, Paraffinöl oder sonst eine geeignete Flüssigkeit gebracht. Es kann auch die innere Flüssigkeit wegbleiben: man hat dann ein Luftbad (V. Meyer).

Das Zurücklaufen der im Kühler verdichteten Flüssigkeit regelt sich mit Hilfe einer umgekehrt heberförmig gebogenen Röhre, wie in

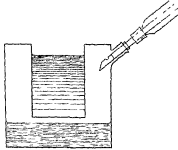


Fig. 37

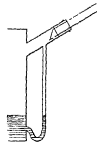


Fig. 38.

Fig. 38. Man kann sich indessen diese immerhin etwas umständlich herzustellende Einrichtung ersparen, wenn man dafür sorgt, daß die Kühlröhre weit genug ist, und eine Lage hat, daß sie nicht ihrem ganzen Querschnitt nach durch Flüssigkeit verschlossen werden kann; so ist es gut, das Ende schräg abzuschneiden. Von großem Nutzen erweist sich die in Fig. 38 angedeutete Anbringung eines oben belegenen Loches am unteren Ende der Kühlerröhre; dadurch wird, selbst wenn die untere Öffnung durch einen Tropfen verschlossen sein sollte, dem Dampf ein freier Weg gewahrt; und das schädliche Aufstauen der Flüssigkeit im Kühler wird sicher vermieden.

Der Boden solcher Gefäße leidet sehr schnell an den Stellen Not, an welche die Heizflammen unmittelbar schlagen, wobei insbesondere die aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammende Schwefelsäure schädlich wirkt. Man schützt die unmittelbar getroffenen Stellen durch ein mit Wasserglas aufgeklebtes Pflaster aus Asbestpapier; wenn auch

die Wärmeleitung dadurch an der gedeckten Stelle viel geringer wird, so ist doch bei breiten Bodenflächen die Ausnutzung der Wärme nicht erheblich geschädigt. Auch wirkt ein Anstrich aus Magnesia, mit verdünntem Wasseglas angerührt, vorteilhaft für die Dauer solcher Apparate. Man spart viel Heizgas, wenn man den Thermostaten von außen mit einer Lage Filz oder Asbest umkleidet.

Häufig kann man den Apparat insofern vereinfachen, als man das innere Bad fortlassen und die Gegenstände (Flaschen, Zylinder, zugeschmolzene Röhren u. dgl.) unmittelbar der Wirkung des Dampfes aussetzen kann. Ist beispielsweise Wasser die Siedeflüssigkeit, so erhält

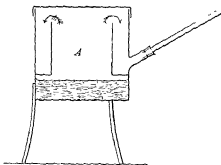


Fig. 39.

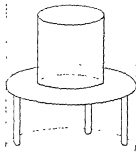


Fig. 40

der Apparat die Gestalt Fig. 39, indem man den inneren Erhitzungsraum *A* mit einem Dampfmantel umgibt, der ihn gegen äußere Abkühlung schützt, was wegen der viel geringeren Wärmekapazität des Dampfes gegenüber den Flüssigkeiten wichtig ist¹⁾. Man kann ein derartiges Gerät aus jeder zylindrischen Konservenbüchse mit Deckel herstellen, wenn man eine Vorrichtung aus Blech von der bestehend gezeichneten Gestalt hineinstellt (Fig. 40).

In diesem Falle ist es auch einfacher, auf den Rückfluß, der einen Anschluß an die Wasserleitung erfordert, zu verzichten, und das verdampfte Wasser nach Maßgabe seines Verbrauches zu ersetzen. Dazu dient ein seitlicher Röhrenansatz *a* unterhalb des normalen Wasserstandes und eine Mariottesche Flasche, *M* Fig. 41, die beide durch einen Gummischlauch verbunden werden. Die Krümmung der Röhre *a* nach unten ist wesentlich, da sonst das heiße Wasser aus dem Kessel mit dem kalten der Mariotteschen Flasche in einen unerwünschten

¹⁾ Der Apparat kann natürlich auch mit Glasfenstern versehen oder ganz aus Glas gebaut werden. Eine solche Form siehe bei Palomaa, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1848 — Die Heizung kann auch elektrisch erfolgen; vgl. S. 113.

Kreislauf gelangen könnte. Das Dampfrohr *d* wird soweit nach oben geführt, daß der abstromende Dampf keine Belästigung bewirkt; man nimmt dazu dünnwandiges Metallrohr von 1–2 cm Weite, in welchem bei einiger Länge (1–2 m) durch Luftkühlung eine ziemlich ausgiebige Verflüssigung eintritt. Kleinere Apparate, an denen Ablesungen gemacht werden müssen, Pyknometer, Reibungsröhren, werden in gläsernen Dampfmänteln untergebracht.

Auch bei hochsiedenden Flüssigkeiten (Schwefel, Diphenylamin, Benzophenon usw.) kann man auf das innere Bad und den Kühler verzichten, wenn man ein zylindrisches gläsernes Siedegefäß verwendet und

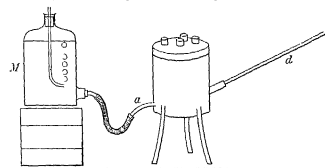


Fig 41

die Heizflamme so einreguliert, daß die Kondensationsgrenze des Dampfes die gewünschte Höhe hat.

Die erforderlichen Temperaturen stellt man sich durch die Wahl geeigneter Flüssigkeiten her, wobei fast nur Rücksicht auf leichte Beschaffung, Wohlfeilheit und Unveränderlichkeit beim längeren Sieden zu nehmen ist¹⁾. Ein allgemeines Mittel, jede beliebige Temperatur einzustellen, liegt ferner in der Änderung des Druckes, unter welchem man die

¹⁾ Geeignete Stoffe sind:

Athyläther	34,0°	Toluol	110,3°
Schwefelkohlenstoff	46,1°	Pyridin	115,5°
Aceton	56,1°	Essigsäure	118,1°
Chloroform	61,2°	Xylol (techn.)	136° — 144°
Methylalkohol	64,7°	Isoamylalkohol	131,6°
Chlorkohlenstoff	76,7°	Pentachloraethan	158°
Äthylalkohol	78,3°	Anilin	184,1°
Benzol	80,5°	Dekalin	191,7°
		Tetralin	207,3°
		Nitrobenzol	210,8°

Die Zahlen gelten für reine Stoffe (außer Xylol) bei 760 mm Hg. Einige von ihnen vertragen sich nicht mit Metallen, zumal in feuchtem Zustande.

Flüssigkeit sieden läßt. Zu solchem Zweck verbindet man den Kühler mit einem größeren Gefäß, in welchem man den gewünschten Druck herstellt hat. Da es einige Schwierigkeiten macht, den zusammengesetzten Apparat vollkommen luftdicht zu erhalten, so ist weiterhin die Anbringung eines selbsttätigen Druckregulators, der den ursprünglichen Druck immer wieder herstellt, nicht wohl zu umgehen, wodurch die ganze Anordnung ziemlich umständlich wird und sich nur zu dauernder Aufstellung eignet¹⁾.

Ein anderes Mittel, Siedetemperaturen innerhalb kleiner Gebiete zu ändern, besteht in dem Zusatz anderer Stoffe. Das Verfahren gewährt allerdings wegen der Verschiedenheit der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit beim Sieden (auch wenn die Verdichtung der Dämpfe sehr vollständig ist) keine so konstanten Temperaturen, wie sie bei der Anwendung reiner Flüssigkeiten erhalten werden; doch können ganz befriedigende Ergebnisse erzielt werden, wenn man diese Unterschiede so klein als möglich macht. Dies gelingt am besten mit solchen Flüssigkeiten, die sich erfahrungsmäßig durch Destillation nur schwer trennen lassen, insbesondere mit homologen Verbindungen. So kann man mit Gemengen von Benzol und Toluol, oder von Toluol mit kauflichem Xylol, ebenso mit den Kohlenwasserstoffen des Petroleums ganz gute Konstanz der Siedetemperatur erlangen.

Alle so erhaltenen Temperaturen sind vom Barometerstand abhängig; die Abweichungen Δ betragen in der Nähe von 760 mm durchschnittlich 0,04 Grad für jedes Millimeter Druckänderung; für Dämpfe von normalem Molargewicht gilt hinreichend genau $\Delta = 0,00012 T$, wo T die absolut gezahlte Siedetemperatur bedeutet.

Thermostaten mit konstantem Temperaturgefälle (Wärmefluß). Das Bad wird durch einen stromdurchflossenen Metallwiderstand geheizt. Es befindet sich in einem Luftmantel, dessen äußere Wände (etwa durch schmelzendes Eis) auf einer konstanten tiefen Temperatur gehalten werden. Wenn sich der stationäre Zustand des Wärmeaustausches hergestellt hat, so bleibt die Temperatur des Bades bei konstanter Stromintensität innerhalb weniger als 0,01° konstant (Crew²⁾).

Auf einem ähnlichen Prinzip beruhen Thermostaten, bei denen vor die Heizflamme ein Gasdruckregulator eingeschaltet ist, so daß eine konstante Wärmezufuhr erzielt wird. Laßt man die Abkühlungsverhältnisse des Bades während der Versuchsdauer ungeändert, so kann man

¹⁾ Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. 1885, 640; Pomplum, Zeitschr. f. Instrum. 10, 1 (1891); Smits, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 43 (1900). — Stevenson, Journ. of phys. Chem. 11, 107 (1907). — Siehe auch Kap. 14.

²⁾ Phil. Magaz. (5) 33, 89 (1892).

besonders höhere Temperaturen dauernd auf etwa 5° konstant erhalten. Dies gilt besonders auch für elektrische Öfen. Über Gasdruckregulatoren siehe S 215 u. 253.

Selbsttätige Temperaturregulierung¹⁾. Das andere Prinzip zur Erhaltung konstanter Temperaturen, die Zu- oder Abfuhr der Wärme nach Bedarf, wird mit Hilfe der Temperaturregulatoren durchgeführt. Diese beruhen sämtlich darauf, daß durch die Temperaturveränderung ein Vorgang ausgelöst wird, durch welchen ein erhöhter Wärmez- oder -abfluß bewirkt wird. Prinzipiell leiden diese Regulatoren wie alle anderen an dem Fehler, daß der Vorgang, zu dessen Vermeidung der Regulator da ist, erst eingetreten sein muß, damit der Regulator ihn rückgängig macht; man kann also auf diese Weise nur ein Schwanken um eine mittlere Lage, nicht aber eine vollkommene Konstanz erlangen. Praktisch läßt sich aber in sehr vielen Fällen an Stelle der konstanten Temperatur eine innerhalb enger Grenzen um eine Mittellage schwankende setzen, ohne daß wesentliche Bedenken dadurch entstünden.

Verminderung der Temperaturschwankungen. Indessen lassen sich die Schwankungen um die Mitteltemperatur erforderlichenfalls auf beliebig enge Grenzen einschränken. Dies wird erreicht 1. durch gesteigerte Empfindlichkeit des Regulators: große Ausdehnung, geringe Wärmekapazität, gute Wärmeleitung, große Oberfläche; 2. durch richtige Wahl des Ortes des Regulatorgefäßes: letzteres muß an der Stelle angebracht sein, wo die größten Temperaturschwankungen stattfinden, also bei Badern, die von unten durch eine Gasflamme geheizt werden, dicht über dem Boden des Bades; 3. durch Verringerung des Unterschiedes zwischen maximalem Wärmez- und -abfluß auf das zulässige Minimum; 4. durch Umhüllung des Objektes, welches auf konstanter Temperatur gehalten werden soll, mit einer Schicht von schlechter Wärmeleitung oder hoher Wärmekapazität. Die Temperaturschwankungen des Bades pflanzen sich dann mit stark gedämpfter Amplitude durch die Schicht hindurch fort. Alle Mittel, welche den konvektiven Wärmeaustausch vermindern, sind hierzu geeignet: Umhüllung des Objektes mit Filz²⁾, Umgebung mit

¹⁾ Über selbsttätig regulierende Thermostaten siehe Bose, Zeitschr. f. Instrum. Beiblatt Nr. 19, 20, 21 (1899); Geer, Journ. of phys. Chem. 6, 85 (1902); bei Geer ausführliche Literaturtabelle.

²⁾ Außer Filz eignen sich wegen geringer Wärmeleitfähigkeit Kork, Wolle, Baumwolle, Seide, Sägemehl, Kohle, Kieselgur, Glasgespinnst; wesentlich schlechter Schlackenwolle oder Asbest (Nusselt, Mittel über Forschungsarbeiten a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens, Nr 63 (1909); Thomas, Journ. Soc. Chem. Ind 38,357 (1919) – Im Vakuum ist die Wärmeleitfähigkeit dieser – nicht fest gepackten – Materialien viel kleiner; vgl. Smoluchowski, Ref. Beibl. 35, 588 (1911).

einem größeren Gefäß, in dessen Innerem die Badflüssigkeit nicht gerührt wird usw. Derselbe Zweck kann häufig auch durch Verminderung der Durchrührung der Badflüssigkeit erreicht werden.

Am wirksamsten ist eine Umhüllung mit abwechselnd sehr guten und sehr schlechten Wärmeleitern, denn die guten Wärmeleiter gleichen die örtlichen Temperaturverschiedenheiten des Bades aus, während die schlechtleitenden Hüllen die zeitlichen Schwankungen dämpfen. Natürlich ist dies Verfahren nur da anwendbar, wo der zu temperierende Raum keinerlei Quelle von Temperaturdifferenzen (auch etwa durch Wärmeaustausch mit der Atmosphäre) enthält. Je größer und rascher die Wärmeschwankung im Versuchsraum ist, um so besser muß der Wärmeaustausch zwischen Versuchsraum und Bad sein.

Bei manchen Messungen (Diffusion, Überföhrungszahl) spielt die Temperaturkonstanz eine geringere Rolle, als der Ausschluß von mittelastischen Temperaturschwankungen und von Erschütterungen. In solchen Fällen bringt man das Versuchsgefäß am besten in einer großen Wassertonne unter, welche in einem Raume von möglichst konstanter Temperatur (etwa Keller) steht¹⁾.

Prinzip der automatischen Regulatoren. Sämtliche bekannten Temperaturregulatoren werden durch die Ausdehnung betrieben, welche die Stoffe durch die Wärme erfahren. Durch diese Ausdehnung wird ein bewegliches Glied bestätigt, dessen Lagenänderung den regulierenden Vorgang auslost. Je nach der Beschaffenheit dieser beiden Teile kommen sehr verschiedene Formen des Regulators zustande.

Als ausdehnbarer Körper kann zunächst ein Gas dienen; man gelangt dann zu einer erheblichen Empfindlichkeit, die Tätigkeit des Regulators ist aber vom Barometerstande abhängig. Das Gleiche gilt von den noch empfindlicheren Regulatoren, welche auf den Eigenschaften der gesättigten Dämpfe beruhen.

Flüssigkeiten haben den Nachteil einer geringeren Wärmeausdehnung und geben daher Regulatoren von geringerer Empfindlichkeit als Dämpfe und Gase. Sie haben dagegen den großen Vorteil, daß ihr Volum vom Barometerstand praktisch unabhängig ist, und sind dadurch in erster Linie für langdauernde Konstanterhaltung der Temperatur zu benutzen.

Feste Körper gestatten im allgemeinen einfachere Apparatenformen als Flüssigkeiten und Gase, weil bei ihnen die Notwendigkeit eines

¹⁾ Über Einrichtungen für konstante Temperierung von Versuchsräumen vgl. Morse u. Holland, Am. Chem. Journ. 41, 92 (1909).

Gefäßes fortfällt. Dagegen sind sie durch den sehr geringen Betrag ihrer Wärmeausdehnung im Nachteil, da zur Erreichung genügender Empfindlichkeit größere Längen notwendig sind. Durch Umsetzung der geringen Längenänderung in andere Bewegungen von größerer Amplitude kann man diesen Übelstand verringern; dies geschieht in besonders einfacher Weise an den aus zwei Metallen von verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten zusammengesetzten Streifen, in welchen die ungleichförmige Ausdehnung eine viel beträchtlichere Änderung der Gestalt oder Krümmung hervorruft. (Vgl. Fig. 53, S. 122.)

Die beweglichen Glieder, welche den Warmezufluß bedingen, erhalten ihre Gestalt wesentlich durch die Art der Heizung. Für unsere Zwecke kommt in erster Linie Leuchtgas in Betracht, dessen Zufluß zur Heizflamme durch die Glieder zu regeln ist; in zweiter Linie elektrische Heizung. Zunächst fassen wir die mechanische Regelung der Gasheizung ins Auge.

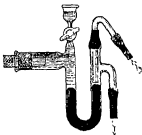


Fig. 42

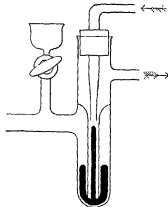


Fig. 43

Der Reguliermechanismus. Das Gefäß, welches den Stoff enthält, dessen Ausdehnung den Mechanismus betreiben soll, wird mit einem U-Rohr in Verbindung gesetzt, in dessen Bug Quecksilber enthalten ist und welches an seinem anderen Schenkel den Gaszufluß und -abfluß trägt (Fig. 42). Dieser Teil, der sich in ganz ähnlicher Weise bei allen Regulatoren wiederfindet, ist insofern wesentlich, als von seiner Konstruktion die Empfindlichkeit des Regulators in entscheidender Weise mitbedingt wird.

Die Weite des Schenkels muß sich nach der erforderlichen Gasmenge richten; für die meisten Zwecke genügen 3 mm. Natürlich kann man die Schenkel, statt sie nebeneinander anzuordnen, ineinanderlegen, und erhält eine Form wie Fig. 43. Diese hat für manche Zwecke, insbesondere bei der Anwendung von gesättigten Dämpfen, Vorteile durch

ihre bequemere Gestalt, dagegen den Nachteil eines überflüssig großen toten Raumes, resp. einer überflüssig großen Quecksilbermenge

Das Gaszufußrohr muß, um kleine Regulierungen zu ermöglichen, verschiebbar angebracht sein. Das untere Ende des Zuleitungsrohres wird vollkommen eben abgeschnitten, so daß es durch eine ganz geringe Hebung des Quecksilbers verschlossen, durch eine ebenso geringe Senkung wieder freigegeben wird. Muß aus irgendwelchen Gründen, z. B. bei sehr großen Thermostaten, die Oberfläche des verschließenden Quecksilbers groß sein, so laßt man ein kreisrundes ebenes Gummipflättchen auf dem Quecksilber schwimmen.

Der Reguliermechanismus muß eine Vorrichtung haben, daß die gewünschte Temperatur eingestellt und festgehalten werden kann. Dazu dient der Hahn, welchen man offen laßt, bis die beabsichtigte Temperatur erreicht ist, und alsdann schließt. Kleine Einstellungen, welche etwa noch nötig werden, bewirkt man durch Verschiebungen der Zufußröhre oder durch Drehen einer seitlich angebrachten Stahlschraube (Fig. 44).

Wird der Regulator durch eine Flüssigkeit betätigt, welche das Hahnfett lost, so wird der Hahn am Quecksilber-U-Rohr angebracht.

Wenn der Regulator außer Betrieb gesetzt wird, muß der Hahn geöffnet werden, damit die Röhre immer mit Quecksilber gefüllt bleibt. Man kann dies vermeiden, wenn man die mit Quecksilber gefüllten Schenkel des U-Rohres genügend lang macht, oder eine genügend große Erweiterung anbringt. Dies Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß das große Quecksilbervolum der wechselnden Zimmertemperatur ausgesetzt ist. Vermieden ist dieser Fehler in den Fig. 44 und 45 abgebildeten Regulatoren.

Gasheizung. Für Temperaturen bis etwa 100° werden für längeren Betrieb zweckmäßig Specksteinabrenner angewandt; da sie sich viel weniger leicht verstopfen als Metallbrenner. Man heizt dann mit leuchtender Flamme.



Fig. 44.

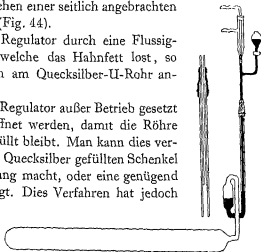


Fig. 45

Wird mit der nichtleuchtenden Bunsenflamme geheizt, so vermeidet man das „Zurückschlagen“ durch Überschieben einer Kappe von Drahtnetz über die Öffnung des Brenners. Die „Mekei“-brenner pflegen nicht zurückzuschlagen.

Um das völlige Verloschen zu vermeiden, wenn der Regulator den Gasstrom abschließt, zweigt man vor dem Zuflußrohr eine Röhre ab, welche unmittelbar zum Brenner führt, und schaltet in diese Röhre einen Hahn (am einfachsten einen Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn) ein, durch welchen man die Größe der Dauerflamme einzustellen vermag. Fig. 46 zeigt die Schaltung, *r* ist der Quetschhahn.

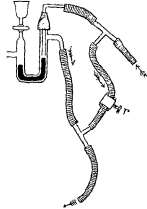


Fig. 46

Die Größe der Dauerflamme läßt sich bei Thermostaten, die längere Zeit in Betrieb bleiben sollen, etwas umständlicher, jedoch viel reproduzierbarer, durch Einschalten von Glaskapillaren einstellen, deren Länge und Lumen durch Versuche leicht gefunden wird.

Die Dauerflamme soll so groß sein, daß eben noch ein langsames Sinken der Temperatur erfolgt. Die Heizflamme darf nicht zu groß sein, da sonst Regulator und Bad sich verschieden rasch erwärmen, was zu Temperaturschwankungen im Thermostaten Veranlassung gibt.

Gasregulatoren. Wegen des großen Temperaturkoeffizienten und der geringen Wärmekapazität der Gase lassen sich Gasregulatoren

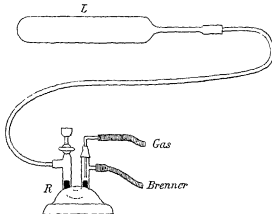


Fig. 47.

sehr empfindlich machen. Indessen ist es zwecklos, die Empfindlichkeit sehr weit zu treiben, da die Änderungen des Barometerstandes Schwankungen der Temperatur bedingen (vgl. Seite 253), welche die Fehler des Apparates bald überschreiten, da eine Änderung des Barometerstandes

um 1 mm die Temperatur um etwa $0,4^{\circ}$ verschiebt. Man wird deshalb Luftregulatoren nur für kurzer dauernde Versuche mit Erfolg verwenden¹⁾.

Die Verbindung der drei Teile: Luftgefäß, Regulator und Brenner kann natürlich in mannigfaltigster gegenseitiger Stellung erfolgen; man wählt die für den vorliegenden Zweck bequemste. Fig. 47 zeigt eine mögliche Anordnung. Das möglichst länglich gestaltete und durch den ganzen zu regulierenden Raum gelegte Luftgefäß L ist durch eine Kapillare, am bequemsten von Blei, mit dem Regulator R verbunden, welcher in der Nähe des Brenners aufgestellt ist, durch den der fragliche Raum geheizt werden soll.

Dampfregulatoren. Da der Druck der gesättigten Dämpfe nur von der Temperatur und nicht vom Volum abhängt, so hat man bei Dampfthermostaten für gegebene Temperaturänderungen gegebene Änderungen in der Höhe der abschließenden Quecksilbersäule, unabhängig von den übrigen Verhältnissen des Apparates. Dadurch wird bedingt, daß man den Dampfraum so klein machen kann, wie man will, ohne an Empfindlichkeit zu verlieren, andererseits gewinnt man nicht durch Vergrößerung. Soll eine möglichst weitgehende Empfindlichkeit erzielt werden, so bleibt nur übrig, den Querschnitt der abschließenden Quecksilbermasse zu vergrößern, damit eine geringere Bewegung derselben eine größere Änderung im Gaszufluß bewirkt. Damit wachsen freilich auch die Anforderungen, welche an die Beschaffenheit und horizontale Stellung der Ausflußöffnung des Gaszuführungsrohres zu stellen sind. Eine Steigerung der Wirkung auf diesem Wege kommt indessen nur selten in Frage, weil der Regulator schon unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr empfindlich ist, und andererseits auch die Änderungen des Barometerstandes bald größere Schwankungen bedingen.

Das Prinzip dieser Apparate ist von Andreae²⁾ angegeben worden, nach dessen Beobachtungen sie die Temperatur auf $0,04^{\circ}$ bis $0,05^{\circ}$ konstant halten. Die Zeichnung Fig. 48 ist ohne weiteres verständlich; die Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei der gewünschten Temperatur liegen muß, wird in den kurzen Schenkel gebracht und alsdann wird die Spitze abgeschmolzen. Bei der großen Einfachheit der Vorrichtung wird man eine ganze Reihe von solchen Apparaten mit verschiedenen Flüssigkeiten vorrätig halten können.

¹⁾ Über eine wirksame Einrichtung zur Erhaltung konstanten Druckes am Regulator vgl. Bodenstein u. Kranendieck, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 18, 417, 1912.

²⁾ *Wied. Ann.* 4, 614 (1878).

Gedrungene und bequemere Formen erhält man, wenn man die beiden Schenkel ineinander legt, wie in Fig. 49 angedeutet.

Neben seinen oben erwähnten Vorteilen hat der Dampfregulator in diesen einfachen Gestalten den Nachteil, daß auch das zum Abschluß dienende Quecksilber an der konstanten Temperatur teilnehmen muß. Dies hat bis etwa 50° nicht viel zu sagen; darüber hinaus kommt aber die Verdampfung des Quecksilbers um so mehr in Frage, als seine Oberfläche dem beständigen Strome des Leuchtgases ausgesetzt ist und der Quecksilberdampf durch den Brenner sich der Luft des Arbeitsraumes mitteilt.

Am besten ist es, auf die Veränderlichkeit des Druckes zu verzichten und einen Regulator von der Gestalt Fig. 50 anzuwenden. Wenn das

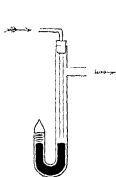


Fig 48

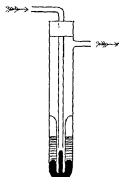


Fig 49.

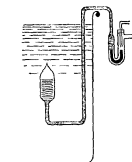


Fig 50

vertikale Quecksilberrohr genügend weit aus dem Temperaturbad herausragt, ist selbst bei Temperaturen bis 100° eine Verflüchtigung des Quecksilbers nicht zu befürchten.

Flüssigkeitsregulatoren. Handelt es sich um langdauernde konstante Temperaturen, so haben Flüssigkeitsregulatoren vor den mit Gasen und Dämpfen betätigten wegen der fast vollständigen Unabhängigkeit vom Barometerstande den Vorzug. Um eine genügende Empfindlichkeit zu erzielen, muß man ziemlich große Flüssigkeitsmengen anwenden, die des besseren Wärmeausgleiches wegen nicht in kugelförmigen, sondern in möglichst ausgedehnten röhrenförmigen, eventuell zu einer flachen Spirale gewundenen Gefäßen unterzubringen sind. Als Material für die Gefäßwände nimmt man der besseren Leitfähigkeit wegen vorteilhaft Metall.

Die Gestalt und Anordnung, in welcher sie für viele Untersuchungen gedient haben, ist in beistehender Fig 51 abgebildet. Auf dem Boden

des Wasserbades liegt das längliche Flüssigkeitsgefäß, dessen Hals sich längs der Gefäßwand erhebt und oben horizontal umgebogen ist. Die Verbindung des Halses mit dem Regulator geschieht, falls es sich um Flüssigkeiten handelt, welche Gummi nicht angreifen, durch Zwischenlegung eines Stückchens Gummischlauch, wie in Fig. 51 angedeutet ist. Anderenfalls muß man sich durch Verlegen der Verbindungsstelle oder dadurch helfen, daß man den Apparat ganz aus Glas herstellt (Fig. 44).

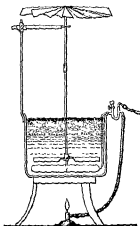


Fig. 51.

Von den verschiedenen Flüssigkeiten sind solche mit großer Wärmeausdehnung und geringer Wärmekapazität und Kompressibilität am geeignetsten; man wendet Petroleum, Toluol, Chloroform an¹⁾. Wegen relativ hohen Siedepunktes empfiehlt sich reines „Tetralin“. Diese Flüssigkeiten haben allerdings bei längerem Gebrauch die Neigung, zwischen Glas und Quecksilber „durchzukriechen“, so daß die Temperatur von Zeit zu Zeit nachreguliert werden muß. Diesen Übelstand hat man mit Erfolg dadurch zu vermeiden versucht, daß man zwischen die Ausdehnungsflüssigkeit (Chloroform usw.) und die Sperrflüssigkeit (Quecksilber) eine Chlorcalciumlösung schaltet. Quecksilber ist wegen seines großen Gewichtes unbequem,

wenn man empfindliche Regulatoren, welche daher große Flüssigkeitsmengen enthalten, herstellen will; dagegen fällt seine gute Wärmeleitung und sein hoher Siedepunkt günstig ins Gewicht. Wasser ist eine sehr unzweckmäßige Flüssigkeit, namentlich bei niedrigeren Temperaturen, da seine Wärmeausdehnung nur gering ist. Salzlösungen haben gegenüber dem Wasser den Vorzug, sich namentlich bei niedrigen Temperaturen viel stärker und im ganzen viel gleichförmiger auszudehnen als Wasser. Man wendet Lösungen zerfließlicher Salze an, z. B. eine zehn- bis zwanzigprozentige Chlorcalciumlösung.

Thermoregulatoren mit festen Körpern. Feste Körper haben neben den Nachteilen geringer Wärmeausdehnung den Vorteil, daß sie für höhere Temperaturen brauchbar sind und daß die Bewegung sich auf mechanischem Wege um ein Vielfaches vergrößern läßt. Man wird daher aus ihnen wesentlich Thermostaten von geringerer Empfindlichkeit für höhere Temperaturen konstruieren.

¹⁾ Diese Flüssigkeiten, besonders Toluol, werden am besten zuvor mit Quecksilber durchgeschüttelt.

Ein derartiger Regulator ist von v. Babo¹⁾ angegeben worden, um die Temperatur in einem Röhrenofen innerhalb einiger Grade konstant zu erhalten. Doch scheint er nicht viel in Gebrauch gekommen zu sein. Eine sehr einfache Form, die für den gedachten Zweck gut anwendbar ist, findet sich beistehend abgebildet (Fig. 52). Der Regulator besteht aus einer 5 mm dicken Glasröhre von der Länge des Ofens, welche an einem Ende eine Erweiterung mit seitlichem Stutzen trägt. In die Erweiterung ist das ziemlich weite, an der Mündung eben abgeschliffene Gaszufußrohr verschiebbar angebracht. Der regulierende Teil besteht aus einem Zinkdraht, welcher am hinteren Ende der Glasröhre durch etwas Gips befestigt ist und vorn eine eben abgedrehte Metallplatte trägt, die der Mündung des Gaszufußrohres nahe gegenüber steht. Die Regulierung erfolgt dadurch, daß das Zink sich viel stärker ausdehnt, als das Glas, und daher bei steigender Temperatur die Platte sich der Mündung des Zufußrohres nähert und den Gaszufuß vermindert, und umgekehrt. Für rohe Regulierungen von $\pm 5^0$ ist der Apparat ganz brauchbar und empfiehlt sich durch die Einfachheit seiner Herstellung und Wartung.

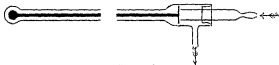


Fig. 52.

Bei dem von Bodenstein²⁾ nach dem

Vorgang von L. Meyer konstruierten Thermostaten wird der Unterschied der Ausdehnungen eines Porzellanstabes und der gußeisernen Wand des Thermostatenpfes durch einen ungleicharmigen Hebel auf den funfundzwanzigfachen Betrag vergrößert. Die Bewegung des Endes des langen Hebelarmes wirkt auf einen Regulator, welcher nach dem Prinzip der umgekehrten hydraulischen Pumpe konstruiert ist: die Verschiebung eines Schwimmers im weiteren der zwei kommunizierenden mit Quecksilber gefüllten Röhren bewirkt eine etwa zehnmal so große Verschiebung des Quecksilberniveaus im engeren Rohr. In letzterem befindet sich die Mündung des Gasleitungsrohres, welche durch die Bewegung des Quecksilbers geschlossen oder geöffnet wird. Dieser Regulator hat sich im Verein mit dem später zu beschreibenden Bleibad bis etwa 600° gut bewahrt (Schwankungen weniger als 1°). Gut geeignet zur Konstruktion von Thermoregulatoren dürften Spiralen aus einem aus zwei Metallen von möglichst verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten (Invar, auch Stahl oder Nickel

¹⁾ Ber Chem. Ges 13, 1222 (1880).

²⁾ Zetschr f. physik. Chem. 30, 113 (1899)

mit Messing oder Zink) zusammengewalzten oder gelöteten Bande sein. Die gewöhnlich gewählte Schneckenform ist dafür nicht so zweckmäßig wie die Schraubenform, denn die Änderung der Krümmung durch die Temperatur ist der vorhandenen Krümmung proportional, woraus sich unmittelbar ergibt, daß man das Band am besten in Gestalt einer ziemlich engen (1—2 cm) Schraube aufwickelt. Bisher dienen solche Spiralen nur für ganz grobe Wirkungen, indem man sie als Sicherung beim zufälligen Auslöschen von Gasflammen anwendet.



Fig. 53

Eine Verwertung der Spiralen zu feineren Zwecken ist wahrscheinlich ganz gut auszuführen, insbesondere wenn man sie nicht mit mechanisch, sondern mit elektromagnetisch betätigten Regulatoren verbindet¹⁾.

Gestreckte Bänder zeigen nur geringen Ausschlag. Man kann diesen aber wesentlich vergrößern durch Hintereinanderschalten nach Fig. 53 und durch große Hebelübersetzung. Die beiden Streifen bestehen, wie oben angegeben, aus je zwei Metallen und kehren einander die ungleichen Seiten zu²⁾.

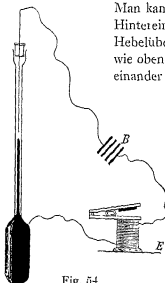


Fig. 54.

Verwendung von Elektromagneten. Jeder der vorbeschriebenen Regulatoren kann naturgemäß dazu verwendet werden, einen elektrischen Kontakt zu schließen und zu öffnen, durch welchen ein Elektromagnet betätigt wird, der den Gaszufluß abschließt oder öffnet. Die einfachste derartige Konstruktion ist die eines großen, oben offenen Quecksilberthermometers, Fig. 54, in welches ein Platindraht bis zu der Stelle hineinragt, welche das Quecksilber bei der gewünschten Temperatur einnimmt³⁾. Ein

¹⁾ Vgl. z. B. Gumlich, Zeitschr. f. Instrum. 18, 317 (1898). — Die Kontaktvorrichtung der von der Firma Schoppe (Leipzig) in Handel gebrachten selbsttätigen Feuermelder scheint für diesen Zweck recht brauchbar zu sein. Über eine neuerdings auf dieses Prinzip gegründete Anordnung berichtet Björnsson, Zeitschr. f. Instrum. 35, 74 (1915).

²⁾ Grix, Physik. Zeig. 12, 72 (1911). — Über Verwendung einer mit Flüssigkeit gefüllten Schlange vgl. St. Jahn, Zeitschr. f. Elektroch. 16, 865.

³⁾ Eine Form mit schwimmendem Kontakt bei Cumming, Zeitschr. f. Instr.-K. 32, 213 (1912).

zweiter Platindraht ist durch das Thermometergefäß geführt, und zwischen beide wird die Batterie *B* und der Elektromagnet *E* geschaltet, dessen Tätigkeit den Gasstrom regelt. So kann man z. B. den Anker des Elektromagnets, wenn er angezogen ist, einen Hahn schließen oder einen Gummischlauch zusammendrücken lassen usw. Der wesentliche Vorzug der elektromagnetischen Regulierung besteht darin, daß das



Fig. 55

Regulatorrohr viel enger, also die Regulierung unter sonst gleichen Umständen viel empfindlicher gemacht werden kann als bei Gasregulatoren. Die Dimensionen sind ferner unabhängig vom erforderlichen Gasstrom, ein Umstand, der besonders bei sehr großen Thermostaten und bei hohen Temperaturen günstig ins Gewicht fällt.

Besser als nur mit Quecksilber füllt man wie bei den Gasregulatoren mit Toluol (oder einer anderen Flüssigkeit) mit wenig Quecksilber, die Form gleicht dann der der Fig. 44, S. 116, oder noch besser der in der nebenstehenden Fig. 55 wiedergegebenen, welche bis über die Biegung einzutauchen ist.

Der wesentlichste Übelstand dieser einfachen Regulatoren besteht in der raschen Verschmierung der Quecksilberkuppe durch den Öffnungsfunken und in dem relativ großen Stromverbrauch. Der erste Übelstand wird durch Einschalten eines Relais (vgl. Kapitel 14, S. 448), durch Überschichten des Quecksilbers mit reinem Petroleum oder Alkohol, durch Parallelschalten eines Kondensators¹⁾ oder Vorlegen eines passenden Widerstandes (z. B. einer Glühlampe) verringert²⁾. Zum Schutze des Quecksilbers gegen Oxydation empfiehlt es sich, die Drahteinführungsstelle entweder einzukitten (oder einen Schliff zu verwenden) oder³⁾ im Rohr oberhalb der Kontaktstelle eine kleine Erweiterung anzubringen, die mittels eines Quecksilbertropfens die Luft dauernd abschließt. Fig. 56 stellt das so veränderte obere Ende des Regulators (Fig. 54) dar.



Fig. 56.

Zur Betätigung des Kontaktes *c* ist vermutlich eine Messingstahldoppelspirale (vgl. S. 122) gut geeignet. Oder man benutzt ein U-Rohr mit Quecksilber, welches in bekannter Weise mit einem Flüssig-

¹⁾ Über Kondensatoren siehe Kapitel über elektrische Leitfähigkeit

²⁾ Das Hängenbleiben des Quecksilbers am Drahtende tritt unter Petroleum nicht ein. Man kann auch das Drahtende schwach einfetten.

³⁾ King, Journ. Am Chem. Soc. 42, 2058 (1920).

keitsgefäß (S. 115) verbunden ist und die Kontakte in Form von Platindrähten enthält. Da die Entfernung zwischen 1 und 2 sehr klein genommen werden kann, so kann der Apparat sehr empfindlich gemacht werden.

Gouy und später Sligh¹⁾ haben Anordnungen gebaut, welche dem Kontaktdrahte eine regelmäßige periodische Verschiebung in seiner Achse erteilen. Dadurch wird der Heizstrom periodisch ein- und ausgeschaltet und die Heizdauer hängt wie sonst von der Stellung der Quecksilberkuppe ab. Es soll so Konstanz auf weniger als 0,001° erreicht werden können. Zur Ausnutzung dieser Verbesserung müssen Isolation und Rührung entsprechend wirksam gemacht werden.

Das Bad. Die vorbesprochenen Reguliervorrichtungen sind in dem Raum anzubringen, welcher auf konstanter Temperatur erhalten werden soll. Dieser Raum kann ein Luft- oder Flüssigkeitsbad sein. Ersteres ist für unsere Zwecke nach Möglichkeit auszuschließen, da in einem Luftbade Körper von anderer Temperatur nur äußerst langsam die Temperatur der Umgebung annehmen. Von Flüssigkeiten ist zunächst Wasser zu benutzen, wo es irgend angeht. Für Temperaturen unter Null setzt man dem Wasser Salze oder besser Alkohol zu, um das Gefrieren zu verhindern. Oberhalb 50° wird die Verdunstung des Wassers störend; man kann sie durch eine dünne darüber gegossene Schicht Paraffinöl außerordentlich einschränken. Kommt es auf unveränderten Wasserstand an, so bedient man sich einer hinreichend großen Mariotteschen Flasche zur Ergänzung des Abganges.

Oberhalb 90° setzt man dem Wasser Salze zu. Eine konzentrierte Chlorcalciumlösung kann z. B. noch bis zirka 150° gebraucht werden. Bis etwa 200° dient Paraffinöl, Vaselineöl oder Rizinusöl, bis 300° hochschmelzendes Paraffin, bis über 400° ist sogenanntes „Vakuumöl“ brauchbar; doch ist die Belästigung durch die Dämpfe sehr unangenehm. Für noch höhere Temperaturen sind Bäder aus geschmolzenem Kali-Natronsalpeter oder Blei verwendet worden; ersteres ist bis 600°, letzteres wohl noch viel weiter hinauf brauchbar, muß aber (durch einen langsamen Strom Leuchtgas) vor Oxydation geschützt werden²⁾.

Die Badflüssigkeiten befinden sich in Gefäßen, deren Material je nach der Temperatur und den speziellen Versuchsbedingungen verschieden ist. Für die meisten Zwecke sind emaillierte Eisengefäße sehr

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 42, 60 (1921)

²⁾ Vgl. Bodenstein, Zetschr. f. physik. Chem. 30, 113 (1899).

brauchbar, für höhere Temperaturen gußeiserne oder Porzellengefäße. Gefäße aus schwer schmelzbarem Glase können bis zirka 500° hinauf verwendet werden. Bei Metallgefäßen ist es ratsam, die direkt von den Flammgasen getroffenen Stellen durch ein Pflaster von dünnem Asbestpapier vor frühzeitiger Korrosion zu schützen.

An Stelle von Flüssigkeitsbadern sind mit Vorteil Metallblöcke (Cu, Al) verwendbar, die mit geeigneten Bohrungen versehen sind und ein — am besten eingegossenes — Schlangenrohr enthalten. Dieses kann entweder als Heizkörper oder als Regulator für einen den Block umgebenden Heizdraht dienen¹⁾.

Ein guter Wärmeschutz gegen die Umgebung ist wesentlich für Heizgasersparnis und Verringerung der Temperaturschwankungen. Man erreicht ihn durch Umhüllen des Bades mit Filz oder „Diatomitstein“ (vgl. S. 137) oder durch Umgeben mit einem etwas weiteren Mantel aus Blech, so daß die Flammgase nicht nur den Boden, sondern auch die Seiten des Badgefäßes umspülen. Bei Thermostaten für höhere Temperaturen wählt man als Material für die äußerste Hülle Aluminiumblech wegen seiner geringen Ausstrahlung. Eine sehr vollkommene Wärmeisolation geben sogenannte Dewarsche Gefäße, die in mannigfacher Gestalt im Handel zu haben sind²⁾. Die Heizung der Badflüssigkeit muß dann auf elektrischem Wege erfolgen.

Das Rührwerk. Durch die einseitige Wirkung der Wärmequelle und der abkühlenden Einflüsse bilden sich in jedem Thermostaten örtliche Temperaturverschiedenheiten aus, welche durch mechanische Vermischung des Bades beseitigt werden müssen, wenn die Gleichheit und Beständigkeit der Temperatur gesichert werden soll.

Aus naheliegenden Gründen wird man Rührwerke mit Drehung solchen mit Hin- und Wiedergang vorziehen. Auf dem Boden des Bades sind daher Rührarme anzubringen, welche um eine senkrecht stehende Achse gedreht werden. Die Arme tragen schräge Flügel; sie wirken

¹⁾ Vgl. Bodenstein u. Plaut, Zeitschr. f. physik. Chem. 110, 399 (1924).

²⁾ Die Glasgefäße der jetzt in Wirtschaftsgeschäften erhältlichen „Speisenträger“ sind wesentlich billiger als die allerdings wohl etwas besseren Dewargefäße vom Glasbläser und können sehr oft verwendet werden — Über die Isolationsfähigkeit von Dewargefäßen aus Glas oder Metall vgl. Banneitz, Rhein u. Kurze, Ann. d. Phys. (4) 61, 113 (1920). — Die im Handel befindlichen „Thermosflaschen“, verschlossen und mit $\frac{1}{2}$ l Wasser gefüllt, haben bei einem Temperaturüberschuß von δ° über der Umgebung einen Temperaturverlust von etwa $\frac{\delta}{80}$ pro Stunde, und es genügt zur Erhaltung dieser Differenz eine Energiezufuhr von $0,008 \delta$ Watt.

besser, wenn die niedrigere Kante vorangeht, das Wasser also nach oben getrieben wird, als umgekehrt.

Je kürzer die Flügel sind, um so rascher muß die Schraube rotieren. Schließt man die Schraube in ein etwas weiteres Rohr ein, welches fast vom Boden bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht, so wird ständig die Badflüssigkeit an dem einen Ende des Rohres angesaugt und aus dem anderen herausgestoßen, wodurch ein sehr energisches Vermischen des Thermo-stateninhalts bewirkt wird. Man verwendet zweckmäßig mehrere auf

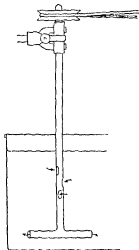


Fig 57.

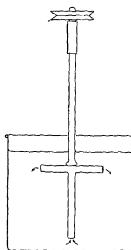


Fig 58

derselben Achse übereinander angeordnete Flügelschrauben, die man sich aus runden Blechscheiben herstellt, die mit radialen Einschnitten versehen und durch Umbiegen der so entstandenen Sektoren zu mehrflügeligen Schiffsschrauben umgestaltet werden. Zwischen dem Flügelrad und dem umschließenden Rohr soll der Spielraum möglichst knapp gehalten werden

Denselben Zweck erfüllen die Fig 57 und 58 abgebildeten Rührer, die man sich leicht selbst anfertigen kann. Besonders wirksam sind alle derartigen Rührer, wenn ihre Rotationsachse nicht genau senkrecht ist oder wenn sie in eine geschlossene Kapsel gesetzt werden: es entsteht dann eine Rotationspumpe (vgl. S. 131), die auch zum kräftigen Rühren benutzt werden kann¹⁾. Bei zentralen Rührern verhindert ein radial im

¹⁾ R. Luther, Chemiker-Zeitung 32, 267 (1908). Brauchbar sind auch die kleinen Automobilkühlwasserpumpen (Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 186 [1918]).

Gefäß befestigtes Stück Blech oder Glas die Rotation der Flüssigkeit und begünstigt die Durchmischung.

Eine sehr einfache Art des Rührens ist schließlich die durch einen Luftstrom. Man leitet Luft in großen Blasen durch die zu bewegende Flüssigkeitsmasse und erzielt so eine recht wirksame Durchmischung. Den Luftstrom entnimmt man, wenn eine Anlage für komprimierte Luft nicht vorhanden ist, am bequemsten einem Wassertrommelgebläse. Es liegt in der Natur der Sache, daß bei höheren Temperaturen wegen der starken Verdampfung dieses Verfahren weniger anwendbar ist als bei niederen.

Für Temperaturen unter der des Zimmers dient ein leicht herzustellender Ruhrer, der gleichzeitig das erforderliche kalte Wasser zuleitet (vgl. auch S. 131). Ein langstieliger Glasrichter ist durch ein Gummirohr beweglich an ein Glasrohr angebracht, durch welches ein Luftstrom, unterbrochen durch Wassertropfen, tritt¹⁾. Sobald sich im Trichter eine genügende Menge Luft angesammelt hat, wird der Trichter gehoben und die Luft entweicht in Gestalt einer großen Blase. Diese Art von Durchrührung ist wirksamer als das einfache Durchleiten von Luft.

Kleine Motoren. Zur Betätigung des Rührwerks, sowie für viele andere Zwecke sind im Laboratorium Motoren erwünscht, bei denen es häufig weniger auf erhebliche Arbeitsleistung als auf andauernde Tätigkeit ankommt.

Man verwende Gewichts-, Wasser-, Heißluft- und elektromagnetische Motoren.

Einen sehr einfachen mechanischen Motor erhält man durch Benutzung des Gehwerkes einer außer Kurs gesetzten, möglichst starken Wanduhr, indem man an die verlängerte Achse des Steigrades eine Kurbel oder ein Exzenter befestigt. Recht brauchbar ist auch ein altes Grammophonwerk. Um die für einen langsamen Gang erforderliche Hemmung zu erzielen, kann man mit der Kurbel eine Stange verbinden, mittels deren ein Kolben in einem Zylinder auf und ab bewegt wird; der Kolben schließt nicht vollständig und in den Zylinder wird Glycerin oder schwerflüssiges Öl gegossen. Da durch die Kurbel die Kolbenstange hin und her geneigt wird, so macht man den Zylinder um eine der Kurbelachse parallele Achse beweglich. Bei der Bewegung der Kurbel und sonach des Kolbens muß das Öl abwechselnd über und unter den Kolben treten, und man ermittelt leicht die

¹⁾ Über die Erzeugung desselben vgl. das Kapitel über Molargewichtsbestimmungen.

Verhältnisse zwischen Kolbenspielraum, Hubhöhe und Zähigkeit der Füllung, welche die gewünschte Geschwindigkeit ergeben. Die erzielte Bewegung ist keine gleichförmige, sondern (in den beiden toten Punkten des Kolbens) eine ruckweise, was für viele Zwecke, insbesondere Umrühren bei thermo-chemischen Arbeiten, ein Vorteil ist.

Für nicht allzu große Arbeitsleistungen dienen Turbinen, wie sie in bequemer aufstellbarer Form u. a. von Raabe konstruiert und in den meisten Apparatenhandlungen käuflich sind. Die Turbine besteht aus einem in einem Gehäuse untergebrachten Schaufelrade¹⁾, welches durch einen Wasserstrahl angetrieben wird; außerhalb des Gehäuses ist an der Achse eine Schnurrolle angebracht, von welcher mittels einer übergelegten Schnur ohne Ende der Antrieb übertragen wird. Man wählt eine recht weiche Schnur, um möglichst wenig Arbeit zu verlieren, und sorgt für irgendeine einfache Vorrichtung zum Nachspannen. Nachteile der Turbinen sind der laute Gang und der große Wasserverbrauch.

Für mancherlei Zwecke verwendbar sind kleine Heißluftmotoren, welche von Heinrici in Zwickau geliefert werden und mittels eines kleinen Flämmchens in andauerndem Betrieb erhalten werden können. Sie drehen sich drei- bis fünfmal in der Sekunde und geben bei der erforderlichen Umsetzung auf langsames Tempo genügend Arbeit ab, um kleinere Ruhrwellen u. dgl. in Betrieb zu halten.

Ganz besonders bequem und mannigfaltig in ihren Anwendungen sind endlich elektromagnetische Motoren²⁾, wie sie für verschiedene Arbeitsleistung und verschiedene Betriebsspannung u. a. auch von Siemens-Schuckert, Th. Horn, Leipzig, der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft und in besonders kleiner Form von Reiniger, Gebbert u. Schall in Erlangen in den Handel gebracht werden, und zwar nicht bloß für Gleichstrom, sondern auch für Wechsel- und Drehstrom. Sollen die Motoren für Dauerbetrieb dienen, so müssen sie eine zuverlässige Schmiervorrichtung besitzen. Es muß ferner für richtige Schnurscheibenübertragung gesorgt sein³⁾.

Hat man den Anschluß an eine elektrische Zentrale, so lassen sich solche Motoren mit großer Bequemlichkeit in Betrieb setzen. In vielen Fällen wird es notwendig sein, sie unmittelbar durch Akkumulatoren zu

¹⁾ Vgl. auch v. Schwarz, Chem.-Zeitg. 36, 1050 (1912).

²⁾ Über Heißluftmotoren mit automatisch regulierter Umdrehungsgeschwindigkeit vgl. Smale, Wied. Ann. 57, 219 (1896). Elektromotoren mit konstanter Umdrehungszahl bringt A. Schoeller, Frankfurt a. M., in den Handel.

³⁾ Vgl. hierüber z. B. R. Luther, Chemiker-Zeitung 32, 267 (1908).

betätigen, wodurch man unabhängiger von vorhandenen Leitungen wird, doch ist der Betrieb dann umständlich.

Meist haben die Elektromotoren eine sehr große Umdrehungszahl, die reduziert werden muß. Dazu verwendet man entweder Vorgelege aus verschiedenen großen Schnurscheiben oder besser eine Schraube ohne Ende auf der Achse, die auf ein Zahnrad wirkt. Bei geringer Beanspruchung kann statt dessen eine dicke Scheibe aus Leder oder Preßspan dienen. Wirksam ist auch Friktionskoppelung durch einen Gummiknopf am Ende der Achse, der auf die Stirnfläche einer Schnurscheibe wirkt. Bei Regulierung der Geschwindigkeit durch Widerstand legt man diesen als Spannungsteiler in den Nebenschluß, ökonomischer aber umständlicher in Serie zum Motor (Nachtrag).

Transmission. Die Wahl des Transmissionsmaterials ist sowohl für die Ökonomie des Motors wie auch für die Zuverlässigkeit der Übertragung sehr wichtig. Die gebräuchlichsten Materialien sind Leder, Kautschuk, Bindfaden und seidene Angelschnur, bisweilen auch Darmsaiten und spiralförmig gewickelte Drahtringe, und je nach der speziellen Anordnung, besonders nach dem Material der Schnurscheiben, aber auch nach der Art der Spannung und Länge des Überträgers ist ihre Anwendung verschieden. Bindfaden greift nicht gut und soll nur im Notfall angewendet werden. Kautschukschnur oder -schlauch von wenigstens 2 mm Durchmesser greift sehr gut, schleudert aber wegen seiner Elastizität stark und bedarf selbst bei mäßig langer Strecke und mittleren Geschwindigkeiten der Leitung über eine Führungsrolle. Er nutzt sich auch stark ab, wenn er nicht genau in die Rille der Schnurscheibe paßt.

Lederschnuren sind starrer, aber eben deswegen nicht gut für kleine Rollen zu verwenden, wie sie meist an kleinen Elektromotoren sitzen. Angelschnur ist ein vorzügliches Material von großer Festigkeit und guter Adhäsion und schleudert ihrer geringen Masse wegen sehr wenig. Alle diese Materialien adhären viel besser, wenn man sie mit einer passenden Adhäsionsmasse¹⁾ bestreicht. Für Angelschnur dient Wachs oder Kolophonium, für Leder käufliches „Adhäsionsfett“. Darmsaiten seift man schwach ein, um sie weicher zu machen.

Sollen die Überträger ganz oder teilweise unter Wasser laufen, wie z. B. bei manchen Thermostaten, so ist Kautschuk zu vermeiden, weil er zu leicht gleitet, auch hier ist das beste Material gut geteerte oder

¹⁾ Adhäsionsmassen wirken am besten, wenn ihre Kohäsion der Adhäsion an Riemen und Welle möglichst nahe liegt, während bei Schmiermitteln beide wesentlich verschieden sein sollen.

9 Ostwald-Luther, Messungen. 4. Aufl.

anderweit geschützte Angelschnur, weil sie, einmal richtig gespannt, dauernd ihre Länge behält und gut haftet.

Die Koppelung der Enden geschieht bei Darmseite, Angelschnur und Bindfaden durch Bindung eines Knoten, oder dadurch, daß man die Enden einige Zentimeter weit übereinander schiebt und dann durch umgebundene Hanfzwirnfäden zusammenpreßt. Aufgießen einiger Tropfen Wachslösung macht bei Angelschnur und Bindfaden die Verbindung noch haltbarer. Sehr bequem ist die Benutzung von käuflichen „Darmsaitenschlössern“¹⁾, in die man die Fadenenden einkittet oder einschraubt. Lederriemen werden ebenso geschlossen, und sind mit Schloß versehen im Handel zu haben. Man kann auch ihre Enden glatt abschneiden, in jedes mit einem heißen Nagel quer ein rundes Loch bohren und dann beide mittels einer Drahtöse vereinigen. Schräg abgeschnittene Enden (Länge der Schnittfläche mindestens etwa das Dreifache des Durchmessers) werden mittels Lederleim verklebt und senkrecht zum Schnitt mittels eines durch beide gebohrten weichen Drahtes, der dann außen um die Schnur gewickelt und in sich verhängt wird, verbunden.

Gleicherweise verfährt man mit Kautschuk, nur dient hier zum Kleben Paragummilösung. Geschlossene Kautschukringe ohne Naht werden im Handel nach Bestellung angefertigt. Sie eignen sich für besonders gleichförmige, stoßfreie Übertragung, z. B. für Tachymeter. An ihrer Stelle kann man mit Vorteil, besonders auch für kurze Strecken, die käuflichen „Gummibänder“ benutzen. Diese sind nicht über Scheiben zu führen, sondern über Kugeln ohne Rille. Für sehr kurze Strecken ist auch das weiche Leder der Schubänder gut verwendbar.

Kautschukschlauch schließt man durch einen Knebel. Man knüpft an jedes Ende eines kurzen Bindfadenstückes einen Knoten, stopft je einen davon in ein Ende des Schlauches und bindet dieses dann zu.

Bindfaden kann, wenn er mindestens dreidrahtig ist, sehr fest durch Spleißen geschlossen werden. Man dreht die Enden einige Zentimeter weit auf, wachst die Fäden und flicht sie entweder in das andere Ende oder, nach Umfassen je eines entgegenliegenden Fadens, in das eigene Ende zurück.

Drahtspiralen werden einfach durch Einhaken des einen Endes in das andere geschlossen und eventuell verlötet.

Von sehr weitgehender Anwendbarkeit sind biegsame Wellen. Wenn die käuflichen²⁾, meist doppelt gewickelten, zu schwer sind, wickelt man sie selbst aus Draht, am besten Stahldraht. Die Windungen brauchen für schwache Leistungen nicht ganz dicht aneinander zu liegen. Man

¹⁾ Zu beziehen von G. Jacob, Leipzig, Katharinenstr. 12.

²⁾ Zu beziehen bei E. Müller, Dresden, Marienstr. 34.

befestigt sie auf den beiden zu verbindenden Achsen und achtet darauf, daß an jedem Ende die Achse einige Windungen tief eingeschoben wird.

Heizung durch Flüssigkeitsströme. In manchen Fällen, insbesondere bei optischen oder photochemischen Messungen, oder bei Apparaten, die im Thermostaten abgelesen werden müssen, ist es unbequem, den Versuchsraum in den Thermostaten zu verlegen. Man bedient sich dann zur Unterbringung des Versuchsraumes eines besonderen, meist gläsernen Thermostaten, der von einem Flüssigkeitsstrom von konstanter Temperatur durchflossen ist. Die Temperierung dieses Flüssigkeitsstromes kann in mannigfacher Weise geschehen: es kann Leitungswasser durch eine Bleischlange fließen, die in einem Hilfsthermostaten untergebracht ist, oder es kann die Badflüssigkeit des Hilfsthermostaten direkt zur Speisung des Versuchsthermostaten dienen, wobei natürlich für Nachlieferung der verbrauchten Flüssigkeit zu sorgen ist¹⁾. Es wird also zweckmäßig mit Zirkulation gearbeitet und die abgelaufene Flüssigkeit dauernd wieder in den Hilfsthermostaten zurückgepumpt.

Sind die Abkühlungsverhältnisse des Versuchsthermostaten einigermaßen konstant, so kann man durch geeignet regulierte Drosselung des Flüssigkeitsstromes eine bestimmte konstante Temperaturdifferenz zwischen Versuchs- und Hilfsthermostaten einstellen; es handelt sich dann um Konstanterhaltung der Temperatur nach dem Prinzip des stationären Wärmeflusses (S. 112). Weit zweckmäßiger ist es indes, die Flüssigkeitszirkulation möglichst groß zu machen, so daß der Versuchsthermostat nahezu die gleiche Temperatur wie der Hilfsthermostat hat²⁾. Über Zirkulation des Wassers vgl. S. 126.

Thermostaten unter Zimmertemperatur. Sämtliche bisher beschriebenen selbsttätigen Thermostaten geben die überschüssige Wärme an die Umgebung ab, sind also nur für Temperaturen über der Zimmertemperatur zu gebrauchen. Um sie für niedrigere Temperaturen verwendbar zu machen, kühlt man das Bad dauernd durch einen Strom Leitungswasser, entweder indem man das Wasser eine auf den Boden des Bades gelegte Bleirohrspirale durchfließen läßt oder, falls die Badflüssigkeit aus Wasser besteht, einfach, indem man das Leitungswasser zufließen und den Überschuß durch einen Überlauf abfließen läßt. Die Mündung des Zuflußrohres muß sich in der Nahe des Ruhrwerkes be-

¹⁾ In beiden Fällen wird die Einrichtung des Hilfsthermostaten besonders einfach, wenn er die Temperatur 0° oder 100° hat.

²⁾ Näheres hierüber, sowie über Laboratoriumsflüssigkeitspumpen siehe bei R. Luther, Chem.-Zeitg. 32, 267 (1908); vgl. ferner Bradley u. Browne, Journ. of phys. Chem. 6, 118 (1902); Derby, daselbst 5, 18 (1901).

finden. Durch passende Regulierung des Kaltwasserstroms und der Gasheizung kann man den Verbrauch von Wasser und Gas auf ein Minimum beschränken. Für Temperaturen herunter bis 0° wird der Wasserstrom durch Eis vorgekühlt.

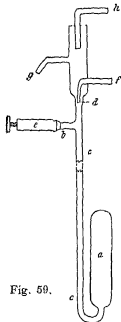


Fig. 59.

Ebenfalls zum Konstanthalten von Temperaturen unter der des Zimmers dient der Kaltwasserregulator von Foote¹⁾. Er reguliert die Wärmeabfuhr (bewirkt durch kaltes Wasser), während die Wärmezufuhr auf Kosten der höheren Temperatur des Zimmers erfolgt (Fig. 59).

Die in *a* befindliche Flüssigkeit dehnt sich beim Überschreiten der gewünschten Temperatur aus und verschließt durch das in *c* befindliche Quecksilber die Mündung *d* des Abflußrohres *d-f*. Das aus *h* in langsamem Strom fließende kalte Wasser nimmt durch *g* seinen Weg in das Badwasser. Sinkt die Temperatur, so wird *d* geöffnet und das Wasser fließt durch *f* außerhalb des Thermostaten ab.

Tiefe Temperaturen. Für sehr tiefe Temperaturen dienen entweder die S. 108 angegebenen Kryohydrate oder kondensierte Gase. Des Preises wegen und aus anderen Gründen werden gelegentlich verwendete Stoffe wie Methylchlorid, Ammoniak, Schwefeldioxyd und Stickoxydul, im Laboratoriumsbetrieb meist nicht in Frage kommen. Dagegen wird das feste Kohlendioxyd vielfach benutzt. Man verwendet es in Gemischen mit Alkohol oder Äther, die eine Temperatur von -78° annehmen; noch tiefer kann man kommen, wenn man festes Kohlendioxyd mit Aceton mischt und einen vorgekühlten Strom von Luft oder einem anderen Gase hindurchtreibt²⁾. Die Vorkühlung erfolgt sehr einfach nach dem Gegenstromprinzip, indem das Zuführungsrohr mit einem zweiten Rohr umgeben wird, durch das der Abdampf streicht. Die Temperatur kann so bis -115° getrieben werden; als Gefäße benutzt man Dewarsche Becher. Diese Anordnung

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 740 (1900). — Einen komplizierten Apparat mit Hilfsbad, der auf $\pm 0,03^{\circ}$ genau arbeiten soll, beschreiben Walton u. Judd, Ref. Mech.-Zeitg. 156 (1915).

²⁾ D'Arsonval, C. R. 133, 980 (1901). Durch Sublimierenlassen des festen Kohlendioxyds (im Gemenge mit Äther) bei verschiedenen Drucken kann die Temperatur zwischen $-77,0^{\circ}$ und $-110,7^{\circ}$ verändert werden. Vgl. J. u. A. Zeleny, Phys. Zeitschr. 7, 716 (1907). Über die hierzu nötigen Manostaten siehe Kap. 14.

erlaubt, die Temperatur durch die Luftgeschwindigkeit zu regulieren, und ist auch für weniger tiefe Temperaturen, z. B. für kryoskopische Bäder, mit Erfolg verwendet worden¹⁾.

Temperaturen zwischen -78 und -180° kann man durch reguliertes Zutropfen von flüssiger Luft²⁾ in das Bad erzeugen³⁾. In einfacherer Weise als durch Zutropfen erreicht man die Kühlung eines geeigneten Flüssigkeitsbades durch den kleinen Apparat



Fig. 60a.

Fig. 60. Ein doppelwandiges Rohr, das innen mit flüssiger Luft, Kohlendioxydbrei oder einer anderen Kühlmasse gefüllt ist, trägt ein seitliches Ansatzrohr mit zwei Hähnen. Vor der Füllung wird der Zwischenraum, möglichst leer, gepumpt. Man taucht das Rohr in die vorgekühlte Badflüssigkeit, steigt deren Temperatur, so läßt man durch die Hähne sehr kleine Luftmengen eintreten, was den Wärmeaustausch vergrößert⁴⁾.

Sehr bequem läßt sich der Luftzutritt auch einrichten, wenn man bei *a* noch ein Bauersches⁵⁾ Luftventil (Fig. 60a) ansetzt (der eine Glashahn kann dann wegfallen). Dieses läßt bei äußerem Überdruck durch den porösen

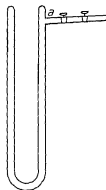


Fig. 60.

Stopfen *p* eine kleine Luftmenge nach *f* treten, von wo sie durch einen zweiten solchen Stopfen in den Innenraum gelangt. Nach Aufhören des Überdruckes schließt das Quecksilber bei *p* wieder ab.

Für noch tiefere Temperaturen bedient man sich der käuflichen flüssigen Luft⁶⁾, die man eventuell unter verschiedenem Druck sieden oder von einem vorgekühlten Gasstrom durchstreichen läßt (s. o.). Sehr tief kommt man mit flüssigem Wasserstoff, der in einem relativ billigen Apparat nach Nernst⁷⁾ hergestellt werden kann.

¹⁾ Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 617 (1898).

²⁾ Zu beziehen von der Markt- und Kühlhallengesellschaft, Berlin.

³⁾ Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 611 (1905).

⁴⁾ Drucker, Jiménez u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 516 (1915).

⁵⁾ Zu beziehen von Heinz Bauer, Jena

⁶⁾ Rothe, Zeitschr. f. Instrum. 22, 14 u. 33 (1902); Stock, Ber. 39, 3393 (1906). — Siedepunkte von O_2 und N_2 unter verschiedenen Drucken bei: Stock, Ber. d. chem. Ges. 39, 2066 (1906); Estreicher, Phil. Mag. 40, 469 (1895); Baly, daselbst 40, 528 (1900); Travers, Senter u. Jaquerod, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 385 (1903).

⁷⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 735 (1911).

Einfach und sehr wirksam ist die Anordnung von Henning¹⁾. Ein Vorratsgefäß mit flüssiger Luft ist einerseits mit einem den Druck regulierenden Austrittsrohr verbunden, andererseits durch ein am besten doppelwandiges Rohr, dessen Zwischenraum luftleer gemacht ist, mit der Badflüssigkeit. Es mündet dort direkt innerhalb eines kraftig wirkenden Schraubenrührers in ein U-Rohr, wo die Luft verdampft und dann fortgeht. Die Tropfgeschwindigkeit stellt man mittels des Druckregulators ein.

Übrigens ist es leicht, eine automatische Regulierung anzuwenden. Man braucht nur etwa ein kleines Gasthermometergefäß in das Bad zu bringen und mit dessen Hilfe durch elektrischen Stromschluß den Dampfaustritt zu sperren oder zuzulassen. Auch kann man dauernd zu stark kühlen und die Regulierung mit einer elektrischen Heizspirale automatisch ausführen.

Um besonders gut gegen Warmezufluß zu schützen, bringt man nach Rothe²⁾ die Regulierflüssigkeit in ein Dewargefäß und setzt in dieses ein zweites, das eine Badflüssigkeit enthält. Hat man außen z. B. flüssige Luft und will innen eine höhere Temperatur einstellen, so heizt man innen elektrisch; solche Thermostaten mit sehr geringem Wärmeverluste sind, wie schon S. 106 erwähnt wurde, nur dann zu empfehlen, wenn der in ihnen zu untersuchende Vorgang ohne merkliche Wärmetönung verläuft³⁾.

Elektrische Heizung. Nicht nur für höhere Temperaturen, sondern auch für Flüssigkeitsthermostaten, also zwischen Zimmertemperatur und etwa 400°, ist diese sehr saubere und bequeme Heizungsart vielfach anwendbar. Insbesondere, wenn es sich um die Heizung durchsichtiger langgestreckter Gefäße (zur Aufnahme von Differentialtensimetern, Dilatometern usw.) handelt, ist die elektrische Heizung vor allen anderen am Platz. Die gelegentlich vorgeschlagene Heizung von außen, wobei eine Glühlampe ganz wie die Heizflamme in Fig. 51 sich unter dem Thermostaten befindet, ist unökonomisch. Rationeller ist Innenheizung. Wenn die Badflüssigkeit nichtleitend ist, so wird der Heizdraht aus Nickel, Neusilber, Konstantan oder dgl. nackt auf ein Glasrohr, oder noch besser auf einen Rahmen aus Glas- oder Porzellanröhren gewickelt. Besteht dagegen die Badflüssigkeit aus Wasser, so muß der Heizdraht

¹⁾ Zeitschr. f. Instrum. 33, 33 (1913), siehe auch R. Gans u. de Fonseca, Ann d. Phys. (4) 61, 746 (1920).

²⁾ Zeitschr. f. Instrum. 22, 14, 33 (1902).

³⁾ Betreffs der Verwendung von Helium für tiefste Temperaturen nach Kamerlingh Onnes vgl. Henning, Temperaturmessung (Braunschweig, Vieweg).

eingeschlossen werden, da es keinen Isolierlack gibt, der auf die Dauer der Einwirkung von warmem Wasser standhält.

Man kann nach dem Vorgang von Gouy gewöhnliche Kohlefaden-glühlampen verwenden (am besten langgestreckte), die in einem unten geschlossenen, innen geschwärzten Metallrohr untergebracht sind. Das Rohr wird in die Badflüssigkeit gesenkt, und die Energieübertragung erfolgt durch Strahlung (sie nehmen pro Kerze 3,5 Watt auf).

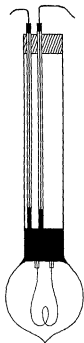


Fig. 61.

Der Wärmeaustausch erfolgt etwas träge. Besser ist es deshalb, die Fassung der Lampe nebst angelöteten Zuleitungen in ein passendes Rohr einzukitten und die Lampe direkt einzutauchen; Metallfadenlampen müssen außen geschwärzt werden (Fig. 61)¹⁾. Der Kitt muß die Metallfassung der Lampe überdecken und in die inneren Glasröhren hineingesaugt sein. Man kann auch die käuflichen „Tauchsieder“ verwenden oder einen solchen wie folgt selbst herstellen. Auf ein dünnwandiges Messingrohr wird der doppelt mit Seide umspinnene Widerstandsdraht von geeigneten Dimensionen bifilar, d. h. in der Mitte geknickt, aufgewickelt. Über das so bewickelte Rohr wird ein zweites dünnwandiges Messingrohr, das knapp über die Wicklung paßt, geschoben und am unteren Ende bei *a* nötigenfalls unter Einschieben eines Messingringes mit dem inneren Rohr flüssigkeitsdicht verlötet, sodann außen vernickelt. In

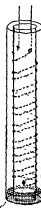


Fig. 62.

den schmalen ringförmigen Zwischenraum werden zwecks besserer Wärmeübertragung hochsiedendes Petroleum, „Transformatoröl“, „Vakuumöl“ oder dgl. gegossen, die aber keine Säure enthalten dürfen²⁾.

Cohen und Moes veld³⁾ haben den Heizdraht auf Glimmerblatt gewickelt, mit Kautschuklösung bestrichen, dann den Kautschuk vulkanisiert,

¹⁾ Lampen, bei welchen das Glasrohr direkt angeschmolzen ist, liefert Plechati, Berlin-Pankow, Mühlenstraße

²⁾ Die im Handel befindlichen „Tauchsieder“ sind auf etwa 0,5 Kilowatt gewickelt und haben etwas kurze Ansatzröhren. Lange Formen liefern Industriella, Berlin SW. 48, Friedrichstr. 238; R. Schöning, Berlin SW. 68, Alte Jakobstr. 8, Zeva, Elektrizitäts-A.-G., Niederzwehren bei Kassel, Lokierwerk, Offenbach a. M., Eisenbahnstr. 48/57. — Die Preise bewegen sich zwischen 5 und 10 Mark

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 311 (1920).

mit Graphit bestrichen und elektrolytisch verkupfert und vergoldet. Diese Isolation erwies sich als zuverlässig.

Diese Drahtheizkörper eignen sich nur für mäßig hohe Temperaturen. Gefährdet sind sie durch mangelhafte Isolation bei leitenden Badflüssigkeiten; sie können dadurch sehr schnell zerstört werden.

Die Regulierung des Heizstromes geschieht mit Hilfe der S. 123 besprochenen Regulatoren, wobei ein Relais einzuschalten ist, falls hochgespannter Strom verwendet wird¹⁾.

Auch direktes Heizen des Bades mit Wechselstrom ist sehr wirksam (Bodenstein).

Elektrische Öfen. Die eigentlichen elektrischen Öfen ohne Badflüssigkeit haben sich in den letzten Jahren außerordentlich verbreitet wegen ihres geringen Umfanges und ihrer bequemerer Regulierfähigkeit im Vergleich zu Gasöfen²⁾.

Zu manchen Zwecken sind auch offene elektrische Heizplatten verwendbar, die im Handel zu haben sind; eine Konstruktion mit Selbstregulierung liefert Heraeus.

Es kommen für unsere Zwecke fast ausschließlich Widerstandsöfen³⁾ in Betracht, deren Ausführungsformen außerordentlich mannigfaltig sind, so daß bezüglich Einzelheiten auf die Originalliteratur verwiesen sei. An dieser Stelle können nur die allgemeinen Konstruktionsprinzipien gebracht werden⁴⁾.

Da die aufgewendete elektrische Energie nach Erreichung des stationären Temperaturzustandes bei gegebener Temperatur des Heizwiderstandes nur zur Deckung des Wärmeverlustes nach außen⁵⁾ dient, so wird man bei Dauerbetrieb aus ökonomischen Rücksichten diesen Wärmeverlust möglichst klein machen.

¹⁾ Über elektrisch geheizte Thermostaten siehe u. a. Marie u. Marquis, C. R. 136, 614 (1903), Rothe, Zeitschr. f. Instrum. 22, 14, 33 (1902); Geer, Journ. of phys. Chem. 6, 85 (1902); Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 358 (1906); Journ. Am. Chem. Soc. 37, 1718 (1915); Morse u. Holland, Am. Chem. Journ. 41, 92 (1909); St. Young, Journ. Am. Chem. Soc. 23, 327 (1901). — Über eine sehr fein arbeitende aber etwas umständliche Regulierung (lichtelektrische Zelle und Galvanometer) vgl. Schreiner, Holtsmark und Trumpy, Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 293 (1924).

²⁾ Über Gasöfen für hohe Temperaturen siehe u. a. Pringsheim, Wied. Ann. 53, 400 (1897).

³⁾ Über Bogenöfen siehe Moissan, Der elektrische Ofen (deutsch von Th. Zettel); ferner King, Drudes Ann. 16, 360 (1905).

⁴⁾ Vgl. Guntz, Journ. de chim. phys. I, 177, 607 (1903).

⁵⁾ Über dessen empirische Bestimmung siehe R. Hutton, Trans. Farad. Soc. I (1905) (S. a. Kap. 13.)

Einhüllen des Ofens in schlechtleitende Materialien, z. B. Diatomitsteine¹⁾, ferner auch Kieselgur, dann fast ebenso gut Magnesia, dann Karborundum, Sand²⁾; Vermindern der Ausstrahlung der äußersten Schicht durch Umkleidung mit Aluminiumblech, bei Temperaturen bis 300° auch Verwendung von Dewargefäßen³⁾ sind Mittel, um diesen Zweck zu erreichen.

Bei weitem am wichtigsten ist das Vermeiden von Luftströmungen, denn der allergrößte Teil des Wärmeverlustes erfolgt durch Konvektion. Am ungünstigsten sind daher beiderseits offene „Röhrenöfen“ mit vertikaler Achse (Fig. 63a), günstiger solche mit horizontaler Achse (Fig. 63b), wesentlich günstiger einseitig geschlossene Gefäßöfen (Fig. 63c und d), und zwar insbesondere dann, wenn sie glockenähnlich oben geschlossen, unten offen sind (Fig. 63d). Die für die Ökonomie günstigen stagnierenden Luftschichten können sich indes nur ausbilden, wenn der Verschuß an dem einen Ende gut ist⁴⁾.

Die Verminderung des Wärmeverlustes geht ceteris paribus meist mit einer Vergrößerung der Wärmekapazität Hand in Hand. Hierdurch wird die zum Anheizen erforderliche Zeit und Energie, sowie unter Umständen die Trägheit beim Regulieren störend vergrößert. Es muß also auf die Versuchsdauer Rücksicht genommen werden. Ferner muß berücksichtigt werden, daß, wenn im Versuchsraum erhebliche Wärmeentwicklung stattfindet, die Temperatur des Ofeninneren bei geringer Wärmeleitung so hoch steigen kann, daß der Widerstandsdraht schmilzt.

Die Temperatur im eigentlichen Versuchsraum ist stets niedriger als die Temperatur des Heizwiderstandes, und zwar ist die Temperaturdifferenz um so kleiner, die „Temperaturausnutzung“ also um so besser, je geringer der Wärmeverlust aus dem Inneren, und je besser der Wärmeaustausch zwischen Heizwiderstand und dem Inneren ist. Aus dem ersten Grunde sind wieder vertikale Röhrenöfen am unrationellsten,

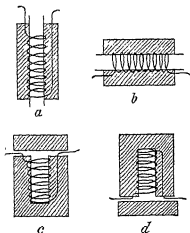


Fig. 63

¹⁾ Von Hartmann u. Grünzweig, Ludwigshafen

²⁾ Vgl. R. Hutton, l. c.; s. a. S. 136, Anm. 5.

³⁾ G. Stern, Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 667 (1909)

⁴⁾ Vgl. P. Waentig, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 442 (1905).

geschlossene Glockenöfen am rationellsten. Im Hinblick auf den zweiten Punkt sind Öfen, bei denen der Versuchsraum direkt an den Heizwiderstand grenzt, die besten¹⁾: die Temperatur im Versuchsraum unterscheidet sich nur wenig von der Temperatur des Heizwiderstandes, und die maximal erzielbare Temperatur ist nur durch die Temperaturbeständigkeit des Materials des Heizwiderstandes begrenzt. Platin ermöglicht etwa 1600°, Iridium etwa 2000°, Nickel etwa 1400°, Kohle etwa 3000° zu erreichen. Es sind verschiedene Ausführungsformen vorgeschlagen worden: Platin²⁾, Iridium³⁾, Wolfram⁴⁾, Kohlerohre⁵⁾, die von hohen Stromstärken durchflossen werden; für geringere Stromstärken spiralförmig aufgeschnittene Kohlerohre⁶⁾, zickzackförmig angeordnete Kohlestäbe⁷⁾, auf ein Gerüst von Porzellanstäben aufgewickelter Widerstandsdraht⁸⁾ (sogenannte Laternenöfen, Fig. 164). Auch wenn das Widerstandsmaterial nicht direkt an den Innenraum grenzt, ist man für möglichst gute Wärmeübertragung nach innen besorgt: das zu bewickelnde Rohr soll, wenn es nicht aus Metall besteht, dünnwandig sein, der Heizdraht am besten flachgedrückt.

In sehr bequemer Weise kann man besonders für schwache Erhitzung das Drahtasbestgewebe von C. Schniewindt-Neuenrade oder der Heiz- und Widerstandsgesellschaft, Menden, Kr. Iserlohn in Westf., verwenden.

¹⁾ Dies läßt sich erreichen, wenn man erst auf einen zerlegbaren Holzkern wickelt, dann das ganze in das Porzellanrohr einführt, den Draht darin mit Magnesiaazement festkittet und endlich die Holzteile herauszieht] Day u. Clement, Am. Journ. of Scienc. **26**, 405 (1908).

²⁾ Haber, Habilitationsschrift, München 1900.

³⁾ Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 627 (1903) Pring u. Hutton, Journ. Chem. Soc. **89**, 1591 (1906).

⁴⁾ Fischer u. Tiede, Ber. **44**, 1717 (1911); v. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 807, Wolframmaterialien liefern J. Pintsch, Berlin, Heraeus, Hanau, Bayr. Metallwerke, Landshut.

⁵⁾ Lummer u. Pringsheim, Verh. d. d. phys. Gesellsch. 1903, 3. Ein bis etwa 1000° sehr gutes Material ist das von der Gesellschaft Prometheus, Frankfurt a. M., zu beziehende, wesentlich aus Siliciumkarbid bestehende Silundum, das etwas höheren Widerstand hat als Kohle und nicht brennt, vgl. Hempel, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 291 (1910); sowie Silite von Gebr. Siemens in Berlin-Lichtenberg.

⁶⁾ Katalog Gebr. Ruhstrat, Göttingen; Oberhoffer, Stahl und Eisen **27**, 1764 (1907).

⁷⁾ W. Hempel, Ber. d. 5. Intern. Kongr. f. angew. Chem. 1903; A. Finckelstein, Ber. chem. Ges. **39**, 1585 (1906).

⁸⁾ Reynolds Dissert. Göttingen (1902); F. Weigert, Drudes Ann. **(4)** **24**, 55 (1907).

Soll der Ofen einen Dauerbetrieb aushalten, so muß das Material sowohl des Ofens wie des Widerstandes beständig sein. Während für Temperaturen bis etwa 600° ein elektrischer Ofen sich leicht aus einem mit Asbestpapier bekleideten Messingrohr, das mit dem Widerstand bewickelt und von außen wieder mit Asbestpapier, Kieselgur usw. geschützt wird, improvisieren läßt, müssen Öfen für höhere Temperaturen sorgfältiger gebaut werden. Den Widerstandsdraht direkt auf Porzellanrohr zu wickeln, ist in mancherlei Hinsicht nicht ganz zweckmäßig. Porzellan, Ton, Chamotte fangen schon bei etwa 1500° merklich an zu sintern, auch leiten sie bei höheren Temperaturen merklich den Strom¹⁾, endlich wird Platindraht (noch rascher dünne Platinfolie) in Berührung mit siliciumhaltigen Materialien korrodiert. Es ist daher zu empfehlen, bei Benutzung von Platin als Widerstandsmaterial entweder Magnesiaröhre resp. -gefäße²⁾ zu benutzen, oder unglasierter Porzellan- oder Tongefäße mit der von Guntz³⁾ vorgeschlagenen Mischung zu umkleiden. Diese erhält man durch Mischen etwa gleicher Teile vorher stark gegluhter und feingepulverter Magnesia und (siliciumfreier) Tonerde. Die Mischung wird mit Wasser angerührt und, anfangs dünnflüssig, später breig, zu einer Dicke von etwa 1 mm blasenfrei aufgestrichen. Nachdem sie an der Luft getrocknet ist, wickelt man den Draht auf und belegt diesen dann mit einer zweiten Schicht der Breimasse. Hierauf läßt man an der Luft trocknen und schickt dann einen erst schwachen, zuletzt stärkeren Strom durch den Draht, um die Trocknung zu beenden.

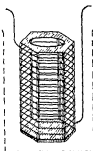


Fig. 64

Als Widerstandsmaterial ist Nickel für langandauernde hohe Temperaturen weniger geeignet als Platin resp. Platiniridium. Doch sind Reinnickeldrähte von mehr als 1 mm Durchmesser sehr dauerhaft. Sehr gut eignet sich der — allerdings sehr teure — Chromnickeldraht⁴⁾, welcher in beliebiger Stärke, leider jedoch bisweilen in mangelhafter Qualität, im Handel zu haben ist. Für Öfen mässiger Größe bis etwa 1200° ist 0,3 mm Stärke passend⁵⁾. Bei gleicher Temperatur des

¹⁾ Vgl. z. B. Pirani u. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 969

²⁾ Zu beziehen von der Kgl. Berliner Porzellanmanufaktur. Nahezu kieseläurefreie Gefäße für elektrische Öfen liefert auch die Firma Mohr u. Loers, Rudolstadt i. Th.

³⁾ Journ. de chim. phys. I, 177 (1903).

⁴⁾ Erhältlich bei Schniewindt u. der Heiz- u. Widerstandsges. (s. S. 138)

⁵⁾ Über Wolfram- und Molybdändraht vgl. Winne u. Dantsize, Ref. Beibl. 36, 700 (1912); und dazu Tiede u. Birnbräuer, Zeitschr. f. anorgan.

Versuchsraumes, gleichen Ofendimensionen und gleichem Widerstande hat ein kürzerer und dünnerer Draht eine höhere Temperatur als ein längerer dickerer und wird daher *ceteris paribus* rascher unbrauchbar. Die Verwendung dickerer Drähte ist um so eher zu empfehlen, als bei dem hohen Platinpreise nur die Formkosten und Preisschwankungen wirklich zu bezahlen sind. Gelegentlich ist auch Kryptol¹⁾ zu Heizzwecken verwendet worden, das indes keine präzise Temperatureinstellung zuläßt.

Die Regulierung geschieht meist von Hand, entweder durch Einhalten einer bestimmten Ofenklemmenspannung und Stromstärke, oder durch Beobachten der Temperatur.

Automatische Regulierung empfiehlt sich bei langdauerndem Betriebe und kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Der Regulator betätigt entweder mittels eines kleinen steuerbaren Motors einen Vorschaltwiderstand²⁾ oder schaltet einen Teil der Heizwicklung, die in diesem Falle aus mehreren parallel arbeitenden Strecken bestehen muß, aus³⁾. Die Regulatoren entsprechen den bekannten Prinzipien.

Bei völliger Ausschaltung des ganzen Heizkörpers tut man gut, mit Relais (vgl. Kap. 15) zu arbeiten. White und Adams machen den Heizkörper zum Zweige einer Wheatstoneschen Brücke (s. Kap. 17), es erfolgt dann bei konstanter Energiezufuhr Regulierung bei einer bestimmten eingestellten Temperatur. Die Autoren erzielten Konstanz auf $0,1^\circ$ zwischen 500° und 1400° ⁴⁾.

Bei der Temperaturmessung ist zu berücksichtigen, daß die Mitte des Ofens meist eine höhere Temperatur hat als die Enden. Es empfiehlt sich daher, den Widerstandsdraht an den Enden dichter zu wickeln als in der Mitte. Bei der Temperaturmessung mit den hierzu meist verwendeten Thermoelementen ist ferner zu beachten, daß bei großer Drahtdicke infolge von Wärmeableitung unter Umständen die Temperatur leicht bis 20° zu niedrig angezeigt werden kann⁵⁾.

Chem. 87, 129 (1914). Wolframdraht liefert Jul. Pintsch, Berlin, Molybdändraht Deutsche Glühfadenfabrik R. Kurtz und P. Schwartzkopff, Berlin-Halensee Kurfürstendamm 147.

¹⁾ Vgl. die Prospekte der Kryptolgesellschaft, Berlin.

²⁾ Vgl. z. B. O. Hahn, Zetschr. f. physik. Chem. 44, 513 (1903), Bodenstein u. Pohl, Zetschr. f. Elektrochem. 11, 373 (1905).

³⁾ Eine etwas andere Anordnung bei Bodenstein u. Kranendieck, ebenda 18, 417 (1912).

⁴⁾ Physik. Rev. 14, 44 (1910).

⁵⁾ Vgl. z. B. Meißner, Beibl. 1907, 546, Holborn u. Henning, Drudes Ann. 23, 809 (1907); O. Knopp, Phys. Zetschr. 10, 439 (1909); Hempel, Zetschr. f. angew. Chem. 23, 291 (1910).

Bei der Bemessung des Widerstandes muß berücksichtigt werden, daß Platin und Nickel bei einer Temperatur von etwa 1300° einen viermal so großen Widerstand wie bei Zimmertemperatur haben¹⁾. Es muß ferner bei der höchsten erwünschten Temperatur nur etwa 80–90 % der verfügbaren Spannung am Ofen liegen, damit bei Spannungsschwankungen eine Regulierung möglich ist. Beim Anheizen wird zunächst nicht die volle Spannung angelegt, diese vielmehr erst nach Maßgabe der Temperatursteigerung vergrößert.

Zur Bemessung des Widerstandsdrahtes mögen folgende angenäherte Angaben dienen:

Der Durchmesser (d_{\min}) des Drahtes in mm soll für eine zu erzielende Temperatur von t° Celsius nicht kleiner sein als etwa $d_{\min} = 0,00025 \, t$ mm.

Der Energieverbrauch (ϵ) eines gut geschützten Ofens von v ccm Versuchsraum beträgt bei einer Temperatur von t° Celsius angenähert $\epsilon = 7 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \cdot \sqrt[3]{v^2}$ Watt, kann aber bei Öfen mit großen Wärmeverlusten bis zehnmal so groß sein²⁾.

Gefäßmaterialien. Da Hartglas höchstens bis 600° zuverlässig ist, so wählt man in Fallen, wo das Heizgut nicht direkt mit dem Heizkörper oder Ofenrohr in Berührung kommen soll, für die Gefäße entweder geeignete

¹⁾ Chromnickel hat einen viel kleineren Temperaturkoeffizienten.

²⁾ Über spezielle Ausführungsformen und Erfahrungen siehe außer den bereits zitierten Abhandlungen noch. Hutton u. Patterson, Trans. Farad. Soc. I, 1905; Löwenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 707 (1906); v. Wartenberg, ebenda 56, 513 (1906); (hier Beobachtung, daß die Zerstäubung von Platin- und Iridiumrohren durch Glasieren vermieden werden kann); Wolf u. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 1 (1914); Ruff, ebenda 20, 177 (1914); Ber. 43, 1564 (1910); Askenasy, ebenda 20, 253 (1914); Schneu, Elektrochem. Zeitschr. 17, 301 (1911); Slade, Proc. Roy. Soc. A. 87, 519 (1912); Gillett, Journ. Phys. Chem. 15, 213 (1911); Ruder, Ref. Chem. 1919, IV, 1038; Friedrich, Metallurgie 4, 778 u. 5, 345; ferner für hohe Drucke Hutton u. Petaval, Beibl. 31, 1032; Nernst u. Jost, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 521 (1907); Haber, ebenda 14, 183, 513 (1908); Boeke, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 50, 244 (1908). — Für Hochvakuum: Bolton, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 45 (1905); v. Wartenberg, Techn.-Phys. Ges. 12, 121 (1910); Weiß, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 148 (1910); Ruff, Ber. 43, 1564 (1910); Oesterheld, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 54 (1915); Tiede u. Birnbräuer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 87, 120 (1914). — Vakuumöfen, bei denen die Erhitzung durch Kathodenstrahlen bewirkt wird, gaben v. Wartenberg, Ber. 40, 3287 (1907), A. Fischer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 81, 178 (1912), Tiede, Ber. 46, 2229 (1913) an; vgl. ferner die S. 88 zitierte Monographie von Henning, sowie F. M. Jaeger, Anleit. z. Ausföhr. exakter physikochemischer Messungen bei hohen Temperaturen. Groningen 1913.

Metalle — Nickel, Silber, Platin, Gold, Eisen, Kupfer, Wolfram, Molybdän¹⁾ — oder solche aus Kohle, Porzellan, Kalk, Magnesia, Zirkonerde²⁾. Quarzglas wird bei langer Benutzung in hoher Temperatur brüchig, oberhalb 330° läßt es Wasserstoff, oberhalb 430° Stickstoff durch³⁾.

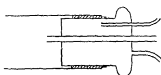


Fig. 65.

Abschluß. Sollen Rohrofen gasdicht abgeschlossen werden, so führt man die Enden hinreichend weit aus dem Ofen heraus, so daß die Verschlüsse nicht mit erhitzt werden. Wenn Gase durchgeleitet oder Röhren eingeführt werden sollen, eignen sich Humpel-sche Stopfen⁴⁾ nach Fig. 65, hohle, mittels Kautschuk abdichtbare Metallköpfe, welche durch Wasser von innen gekühlt werden können. Man kann auch von außen gekühlte, aufgeschliffene Endkappen verwenden, die sich auch auf Metallrohre dicht aufbringen lassen, falls man diese passend konisch einschleift⁵⁾.

Sechstes Kapitel

Glasblasen und technische Hilfsarbeiten

Allgemeines. Für den Physikochemiker, dessen Apparate häufig erst während der Arbeit ihre geeignete Form annehmen, ist der Besitz einiger Fertigkeit im Glasblasen unentbehrlich. Die wichtigsten Handgriffe dabei seien daher kurz mitgeteilt⁶⁾.

Als Brenner dient wohl überall die Leuchtgasgebläselampe, die man in geeigneten Formen im Handel findet⁷⁾. Sie soll eine Verschiebung

¹⁾ Bezugsquellen s. S. 138

²⁾ Vgl. Ruff, Ber. 43, 1564 (1910); Zeitschr. f. anorgan. Chem. 82, 373 (1913); 88, 865, (1913) 97, 73 (1916) Tiede u. Birnbrauer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 87, 129 (1910).

³⁾ Mayer, Phys. Rev. 6, 283 (1915). — Über die Wirkung von Leuchtgas auf Platin vgl. Mylius u. Hüttner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 95, 257 (1916).

⁴⁾ Vgl. Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 188 (1907).

⁵⁾ Vgl. Le Blanc u. Eschmann, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 20, (1911).

⁶⁾ Ausführliches bieten die Anleitungen zum Glasblasen von Ebert, von Djakonoff (deutsch von Lermontoff) und von Woytaczek (Hamburg 1924) und Wehnelt, Handfertigkeitsspraktikum.

⁷⁾ Für Arbeit an komplizierten Apparaten benutzt man ein mit einer Hand zu bedienendes bewegliches „Pistolengebläse“. Brauchbare Formen sind im Handel; man wähle möglichst eine solche, bei welcher die Flamme senkrecht zur Rohrachse austritt.

des inneren Luft- und des äußeren Gasrohres gegeneinander in ihrer gemeinsamen Längsachse gestatten; fallen die Mündungen beider Röhren nahe zusammen, so erhält man eine spitze Flamme, wird die äußere Röhre verlängert (oder die innere zurückgezogen), so entsteht eine breitere Brauseflamme. Man benutzt je nach der Größe des zu erhaltenden Stückes die eine oder die andere. Für die Bearbeitung schwer schmelzbaren Glases läßt sich die Wirkung sehr durch eine große Holzkohle oder einen Ziegelstein, am besten aus Chamotte, steigern, die man der Flamme entgegenstellt. Sehr wirksam ist natürlich die Speisung der Flamme mit Sauerstoff statt Luft.

Den Luftstrom erzeugt man entweder durch einen Blasebalg mit Fußbetrieb oder durch ein Wassertrummelgebläse, billiger durch ein mit Elektromotor betriebenes Rotationsgebläse. Eisterer pflegt unter dem Blasetisch ständig angebracht zu sein.

Wo kein Gas vorhanden ist, kann man sich einer Weingeistlampe mit breitem Docht bedienen. Als Brennmaterial kann auch sehr gut Gasolin (leichtflüssiges Petroleum) verwendet werden. Auch die Barthelischen Gebläselampen sind zum Glasblasen brauchbar.

Das Glas wird fast ausschließlich in Form von Röhren verwendet, von denen man sich einen geeigneten Vorrat beschafft. Sie müssen beim Aufbewahren flach aufliegen, da sie beim Hohlliegen auf die Dauer krumm werden. In Deutschland kommt fast ausschließlich Kali-Natronglas zur Verwendung; auf dieses beziehen sich die weiteren Ausführungen. Man beachte, daß Glassorten von verschiedener Zusammensetzung sich nur schwierig verbinden lassen. Man beziehe daher seinen Vorrat an Glasröhren stets von ein und derselben Firma.

Alles Glas muß langsam angewärmt werden, um so langsamer und vorsichtiger, je weiter und namentlich je dickwandiger das Stück ist. Man benutzt zuerst die nicht angeblasene, rußende Flamme und entfernt von Zeit zu Zeit das Glas auf einige Augenblicke aus derselben, um dem Temperatenausgleich Zeit zu gewähren. Beim Erwärmen am Ende springen Röhren weit leichter, als wenn sie entfernt vom Ende erhitzt werden. Beim Anwärmen, sowie später beim Erweichen ist das Arbeitsstück regelmäßig und ununterbrochen in der Flamme zu bewegen, damit keine zu erheblichen Temperaturgefälle und damit verbundene Spannungen eintreten können. Röhren werden z. B. andauernd gedreht. Die Gefahr des Springens ist vorüber, sobald die gelbe Flammenfärbung eintritt.

Ist das Stück fertig, so muß man, nachdem es aus der Flamme entfernt ist, nochmals hineinblasen, damit es im Augenblick des Festwerdens

einen Überdruck von innen hat. Ein so behandeltes Stück springt später viel weniger leicht, als eines, das seine letzte Form durch die freiwillige Gestaltänderung infolge der Oberflächenspannung und Schwere in der Flamme erhalten hat. Um bequem blasen zu können, bringt man bei Bearbeitung sehr dünner Röhren, die rasch erkalten, an dem Stück einen längeren leichten Gummischlauch an, den man in den Mund nimmt. Um Wasserdampf resp. Speichel abzuhalten, schaltet man in den Gummischlauch ein Glasröhrchen mit Chlorcalcium und Verbandwatte ein.

Ist das fertige Stück aus Einzelteilen zusammengeblasen, so müssen die Verbindungsstellen gut gekühlt werden. Dazu dient die rußende Gebläseflamme, durch die man das Stück hin und her zieht, oder, wenn Reduktionswirkungen zu befürchten sind, der heiße Luftstrom, welcher von einem Bunsenbrenner kommt. Die Kühlung muß um so langsamer vorgenommen werden, je verschiedener die Glasstärken der zusammengefügt Stücke sind.

Alle zu bearbeitenden Glasstücke müssen vollkommen trocken und staubfrei sein. Für den Anfänger wichtig ist die Regel, daß er sich stets vorher genau überlegt, in welcher Reihenfolge er etwas vornehmen will, und daß er alle eventuell erforderlichen Werkzeuge zur Hand hat, denn das Anfertigen eines Stückes muß in einem Zuge gehen. Eine zweite nicht minder wichtige Regel lautet: lasse dich nicht verblüffen.

Als nützliche Übung ist dem Anfänger das Blasen einer Kugel in der Mitte eines Rohres zu empfehlen. Das vollständige Beherrschen der hierzu erforderlichen Operationen: Abschneiden einer passenden Röhre, Ausziehen der Rohre an zwei Stellen, Schließen der einen Verengung und Blasen der Kugel, bildet die Grundlage der gesamten Glasblasekunst.

Röhren schneiden. Röhren bis 8 mm weit werden zerschnitten, indem man sie mit dem Glasmesser an der beabsichtigten Stelle ritzt und sie dann so in beide Hände nimmt, daß die zusammentreffenden Daumen dem Spalt gegenüber liegen. Ein kurzes kräftiges Durchbiegen unter gleichzeitigem Auseinanderziehen bringt dann eine ebene Trennung hervor. (Sehr dünnwandige Röhren können auf diese Art nicht zerschnitten werden.) Als Glasmesser dient am besten eine dreikantige Feile (man kann eine stumpf gewordene benutzen), deren Zähne man völlig abschleift, so daß die Kanten scharfe, geradlinige Schneiden bilden, und die man darauf möglichst weit hartet. Die im Handel erhältlichen stählernen, dreikantigen „Metallschaber“ eignen sich vorzüglich zu Glasmessern. Solche Glasmesser halten, namentlich wenn man harten

Stahl verwendet hat, ihre Schärfe sehr viel besser, als die gewöhnlichen käuflichen, und lassen sich durch Nachschleifen leicht wieder brauchbar machen. Das Glasmesser soll nicht, wie Anfänger es regelmäßig tun, mit sägender Bewegung, sondern durch Aufdrücken und Abrollen auf der Rohre unter ganz geringem Ziehen benutzt werden, denn seine Aufgabe ist nicht, das Glas zu kratzen, sondern es zu spalten. Man hält Röhre und Messer am besten ähnlich, wie man eine Frucht beim Schalen hält.

Enge Röhren kann man mittels einer Schlinge aus elektrisch erhitztem Platindraht abschmelzen¹⁾.

Zuweilen sind Röhren an Stücken so kurz abzuschneiden, daß man nicht bequem brechen kann. Dann kann man sich helfen, indem man an der Stelle mit dem Glasmesser einen Spalt macht, an einem Glasfaden einen



Fig. 66

Tropfen Glas schmilzt und den glühenden Tropfen mit ruhiger und sicherer Bewegung auf ein Ende des Spaltes setzt, worauf alsbald das Abspringen erfolgt.

Weitere und stärkere Röhren werden, nachdem der Spalt ringsherum gemacht ist, mit zwei Wällen von feuchtem Filtrierpapier versehen, zwischen denen etwa 2 mm Raum ist. Man dreht die so vorbereitete Röhre um ihre Achse, indem man die Spitzflamme auf die Fuge richtet; nach einigen Augenblicken setzt sich der Spalt plötzlich durch den ganzen Querschnitt fort und die Röhre springt völlig eben auseinander (Beckmann). Ein ebenfalls sicheres Verfahren zum Abspringen von weiteren und dickeren Röhren besteht darin, daß an der gewünschten Stelle ein möglichst tiefer Spalt gemacht wird. Zum plötzlichen lokalen Erhitzen dienen } oder >-formige Eisenstäbe von etwa 3 mm Stärke, deren Stiel man in die Hand nimmt und deren gekrümmten Teil man durch ein Gebläse möglichst stark erhitzt. Man entfernt das Gebläse und legt unmittelbar darauf das Rohr mit dem Spalt auf das heiße Eisen und dreht langsam, worauf nach einiger Zeit das Abspringen erfolgt. Man kann auf diese Weise sogar Apothekerflaschen sauber abspringen.

Dünnwandige Röhren lassen sich mittels eines stecknadelkopfgroßen Flammchens, das z. B. an der Mündung eines an die Gasleitung angeschlossenen Lötrohres brennt, trennen, indem man den mit dem

¹⁾ Johnson, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 158 (1908); Jouard, Journ. Am. Chem. Soc. 31, 854 (1909). — Über Durchätzen einer Schneidstelle mittels Flußsäure vgl. Milbauer, Chem. Zeitg. 35, 669 (1911). Durchschneiden mit einem kleinen spitzen Kolben — auch für beliebige Plattenschnitte — bei Parker, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 196 (1918).

Glasmesser gemachten Spalt in gewünschter Richtung fortführt. Das erste Weitergehen des Spaltes erfolgt meist etwas plötzlich; man muß das Flämmchen ein Stückchen in der gewünschten Richtung über dem Spalt hin und her führen, und kann die Wirkung durch augenblickliches Betupfen der eben mit dem Flämmchen erhitzten Stelle mit dem nassen Finger beschleunigen. Ist die Röhre sehr weit, so ist es zweckmäßig, sich den Weg, den der Spalt nehmen soll, mit Tinte oder Kreide vorzuzeichnen, da man sonst leicht schief absprengt.

Ebenso dient das Flämmchen, um einem Kolben mit ausgebrochenem Rande wieder eine gute Mündung zu geben. Man fuhr einen vorhandenen oder erzeugten Riß erst längs des Halses um mindestens 0,5 cm abwärts und lenkt ihn dann rechtwinklig ab, um ihn um den Hals zu führen. Beim letzten Millimeter will der Spalt fast nie dem Flämmchen folgen; man muß dann die Stücke mit der Hand auseinanderziehen.

Die Schnittränder der Röhren müssen stets durch Erwärmen in der Flamme abgerundet werden, wenn sie zu irgendwelchen Apparaten gehören; sie zerschneiden sonst die Gummischlauche und die Finger. Hervorspringende Zacken bricht man in ganz kleinen Stückchen mit Hilfe einer Rundzange oder eines Schlüsselbarts allmählich ab. Auch ist zu beachten, daß abgeschnittene und nicht verschmolzene Ränder, die längere Zeit an der Luft gelegen haben oder mit den Fingern berührt wurden, sich nicht dauerhaft mit anderen Stücken verblasen lassen.

Erhitzen einer Röhre. Drehen. Beim Anwärmen sowie überhaupt beim Erhitzen ist das Rohr ununterbrochen und regelmäßig um seine Achse vor und zurückzudrehen (drehen um die Achse in einer Richtung erfordert ein abwechselndes Loslassen der beiden Seiten des Rohres, wodurch — wenn die Mitte in der Flamme weich geworden ist — leicht eine Verdrehung eintreten kann, bei richtiger Arbeit ist es aber besser). Da das richtige Drehen eine sehr wesentliche Sache in der Glasblaserei ist, so seien hier einige Winke gegeben.

Man stützt die beiden Arme mit den Ellenbogen auf den Blasetisch oder mit den Unterarmen gegen den Rand des Blasetisches. Die Höhe des Tisches resp. des Sessels ist dementsprechend zu wählen. Man faßt die beiden Seiten des Glasrohres in solcher Entfernung von der zu erweichenden Stelle, daß man jede Seite für sich ohne Anstrengung in der richtigen Lage auch nach vollständigem Weichwerden des Glases halten kann. Bei längeren Röhren erleichtert man sich die Sache wesentlich, wenn man sie in eine geeignete Führung legt.

Die Art, wie man das Glasrohr mit den Händen anfaßt, hängt davon ab, ob in das Rohr geblasen werden soll oder nicht, und in ersterem Falle,

ob man mit oder ohne Zuhilfenahme eines Gummischlauches bläst. Wird ohne Gummischlauch gearbeitet, wie das alle Glasbläser von Fach tun, so faßt man mit der linken Hand das Glasrohr von oben und dreht zwischen Zeige- und Mittelfinger einerseits, Daumen andererseits. Der gekrümmte kleine Finger und der Ballen dienen als Führung. Die rechte Seite des Rohres wird von unten gefaßt und mit Hilfe des Daumens auf den Endgliedern der übrigen Finger gerollt. Arbeitet man mit Gummischlauch, so ist es bequemer, das Rohr mit beiden Händen spiegelsymmetrisch (am besten von oben) anzufassen.

Man drehe langsam und gleichförmig (etwa eine Umdrehung in zwei Sekunden) und mache bei jedem Umkehrpunkt einen Moment

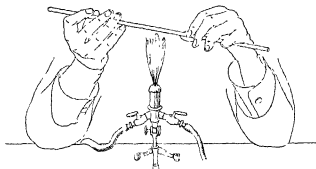


Fig. 67

Halt. Der Umdrehungswinkel muß mindestens 360° betragen. Von Zeit zu Zeit nimmt man das Rohr aus der Flamme, dreht aber weiter, damit etwaige Temperaturunterschiede Zeit haben sich auszugleichen. Die Gleichmäßigkeit der Temperatur kann auch an der Konstanz der Flammenfärbung sowie der Helligkeit des Glühens während einer Umdrehung beurteilt und entsprechend reguliert werden.

Röhren ausziehen. Die Röhre wird an der gewünschten Stelle unter stetem Drehen erhitzt, bis sie weich geworden ist, aus der Flamme entfernt und ausgezogen. Je nach dem Grad der vorgängigen Erweichung und der Schnelligkeit des Ausziehens werden die Wände mehr oder weniger dünn. Meist wird von Anfängern darin gefehlt, daß sie das Glas nicht lange genug erhitzen und nicht hinlänglich sich verdicken lassen, so daß die ausgezogenen Teile zu dünnwandig werden. Man erhitzt, wenn eine Spitze gemacht werden soll, wie bei Pipetten u. dgl., bis eine erhebliche Verdickung der Glaswand eingetreten ist, und zieht nur langsam ein kurzes Stück auseinander, worauf man erkalten läßt und abschneidet. Soll dagegen das Rohr verschlossen werden, so zieht man

schnell aus, damit sich nicht zu viel Glas anhauft, das man später entfernen müßte.

Röhren schließen. Schmale Röhren läßt man einfach durch Erhitzen des Endes unter stetem Drehen zusammenfallen. Etwas weitere Röhren werden, wenn sie geschlossen werden sollen, an der fraglichen Stelle nicht abgeschnitten, sondern ausgezogen. Man bringt das ausgezogene Ende nochmals bei *a* in die Flamme (drehen!), zieht wiederum ab und erwärmt nun das ganze Ende in der Brauseflamme, indem man die Röhre zeitweilig aus der Flamme nimmt



Fig. 68.

und sie etwas aufbläst, bis der Verschuß schön halbkugelförmig und von gleicher Dicke wie die Röhrenwand ist.

Viel schwieriger ist ein ebener Boden zu machen. Man verfährt wie oben, erhitzt aber weiter den dünn gehaltenen Boden bis *b*, wobei er sich eben zieht. Hierbei ist besonders regelmäßig zu drehen, da sonst der Boden schief wird. Zum Schluß setzt man das Rohr mit dem Boden auf eine ebene Holzkohle und bläst unter schwachem Aufdrücken hinein. Man muß dann sorgfältig durch Behandlung mit der nicht angeblasenen

Flamme kühlen, trotzdem erhält ein solcher Verschuß beim Erkalten leicht Sprünge, so daß man ihn nur anwendet, wenn er *b* aus bestimmten Gründen nötig ist.

Zum vorübergehenden Schließen von Röhren, die aufgeblasen werden sollen, halt man sich Schlauchenden mit Glasstabverschuß oder Korkstopfen vorrätig, wobei die mit dem Korkbohrer erhaltenen dünnen Zylinder (im Notfall auch Klebwachskügelchen) gute Dienste leisten.

Kugeln blasen. Am Ende einer Röhre erhält man eine Kugel, wenn man sie verschließt, in geeigneter Länge erwärmt und vorsichtig aufbläst. Das Aufblasen hat außerhalb der Flamme unter fortgesetztem Drehen zu erfolgen; für größere Kugeln bläst man zuerst eine dickwandige kleinere, erwärmt diese von neuem möglichst gleichförmig und stellt dann die gewünschte Größe her.



Fig. 69.

Um die Schwanzkugelchen für Dampfdichtebestimmungen zu blasen, benutzt man ein schmales Rohr, das man zunächst an zwei Stellen auszieht, zwischen denen man die erforderliche Glasmasse stehen läßt (Fig. 69). Diese wird dann weich gemacht und aufgeblasen, worauf bei *a* abgeschmolzen wird. Die Röhre ist dann zur Herstellung weiterer Kügelchen wieder bei *b* ausziehen, und so fort.

Ist eine Kugel inmitten einer Röhre zu blasen, so verschließt man sie an einem Ende, erwärmt die fragliche Stelle und schiebt durch Zusammendrücken in der Rohrachse soviel Glas unter zeitweiligem schwachen Aufblasen zusammen, als für die Kugel erforderlich ist, die man außerhalb der Flamme unter stetem Drehen aufbläst. Auch hier führt man das Aufblasen zweckmäßig stufenweise aus.

Man blast ebenso wie beim Lotrohr mit den Wangen und nicht mit der Lunge und zwar im allgemeinen in kurzen Stößen.

Röhren zusammensetzen. Es ist zu beachten, daß nur rundgeschmolzene oder frisch hergestellte Schnittflächen sich gut zusammensetzen lassen, ferner nur Röhren aus gleichem Glase. Um Stücke aus verschiedenem Glase zu verbinden, bedient man sich im Notfall sog. Uranglases, welches bei Glasbläsern käuflich ist.

Man beginnt seine Übungen mit dem Zusammensetzen gleich weiter Röhren, indem man die eine am Ende verschließt, darauf die beiden zusammenzusetzenden Enden recht weich macht, sie außerhalb der Flamme mit einem sicheren Druck vereinigt und unter schwachem Aufblasen auseinanderzieht. Ist man geübt, so sind auf diese Weise die Röhren in einer Operation verbunden. Der Anfänger wird es meist nötig finden, die Verbindungsstelle nochmals ins Feuer zu bringen und sie nach dem Erweichen wieder unter Aufblasen etwas auseinanderzuziehen. Ist die Stelle zu dünnwandig geworden, so läßt man sie unter schwachem Zusammenschieben und Aufblasen sich verdicken. Stetes Drehen ist unbedingt notwendig.

Weite Röhren lassen sich nur schwierig in einer Operation zusammensetzen. Man geht stufenweise vor, indem man die vorgewärmten Schnitttrander zunächst nur an einer Stelle starker erhitzt und vereinigt und dann schrittweise durch stärkeres Erhitzen und Zusammendrücken allmählich den ganzen Umfang vereinigt. Für den Fall, daß Löcher stehen bleiben, halte man Glasfäden bereit, die rasch in der Flamme zu einem Tropfen geschmolzen werden können; mit dem geschmolzenen Tropfen werden die Löcher verklebt. Zum Schluß wird die ganze Verbindungsstelle stark erhitzt und unter schwachem Blasen etwas ausgezogen.

Sind Röhren von verschiedener Weite zu verbinden, so läßt man die weitere zusammenfallen, bis die Öffnung der engeren entspricht, und setzt wie oben die erweichten Teile unter Aufblasen und Auseinanderziehen zusammen. Dies Verfahren wird angewendet, wenn das weite Rohr dünnwandig und das enge starker im Fleisch ist, wie z. B. bei Pipetten. Man kann, wenn das enge Rohr sehr schmal ist, dieses

zuerst erweitern, indem man eine kleine starkwandige Kugel daran bläst und deren äußeren Teil durch Erhitzen und starkes Aufblasen entfernt, so daß man eine Form wie Fig. 70a erhält.

Ist das weitere Rohr sehr viel weiter oder starkwandig, so zieht man es zu der Weite des engeren Rohres aus, indem man durch Zusammenfallenlassen dafür sorgt, daß die Wände des ausgezogenen Teiles hinreichend stark im Fleische bleiben. Der ausgezogene Teil wird dann an passender Stelle durchgeschnitten und wie oben mit der anderen Röhre verbunden.

Kapillaren, die mit anderen Röhren verbunden werden sollen, können ebenfalls am Ende zu einer Kugel aufgeblasen werden, die man zerbricht, so daß ein einigermaßen regelmäßiger Rand stehen bleibt, wie Fig. 70b im Durchschnitt zeigt. Auch kann man Kapillaren dadurch erweitern, daß man sie an den Enden zuschmilzt, auf der ganzen Länge schwach erwärmt, so daß ein Überdruck entsteht, und dann an einer Stelle starker erhitzt, wo dann eine Erweiterung des Lumens eintritt. Die Röhre wird an der erweiterten Stelle zerschnitten.

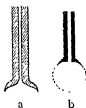


Fig. 70.

Kapillaren können auch ohne vorherige Erweiterung des Lumens zusammengesetzt werden, wenn man die Operationen in einer sehr kleinen Flamme — etwa einer Sparflamme — vornimmt.

Man beachte, daß im Moment des Zusammensetzens von Röhren die Rohrachse nicht parallel sein darf der Verbindungslinie der Augen, da man sonst leicht die Röhren exzentrisch aufeinander bringt.

Zuweilen sind ausgedehnte Apparate miteinander zu verbinden, die man nicht frei gegeneinander bewegen kann. Man läßt dann die zu verbindenden Röhren unter schwachem Druck stumpf gegeneinander stoßen (die Enden müssen frisch abgeschnitten sein!) und führt die Spitzflamme¹⁾ langsam um die Fuge in dem Maße herum, als sie sich vereinigt. Zum Schluß erwärmt man noch einmal den Umfang und bläst den etwas zusammengefallenen Teil schwach auf, wobei man ganz wenig auseinanderzieht.

Zur Verbindung feststehender Apparateile ist die Verwendung von Spiralen aus Glasrohr (Trautz) sehr bequem.

T-Röhren. Verbindungen in T-Form stellt man her, indem man zunächst die zu verbindenden Röhren einseitig verschließt und die Stelle der einen, welche den Ansatz erhalten soll, unter der Spitzflamme

¹⁾ Vorteilhaft ist dafür ein Handgebläse ohne Fuß mit seitlicher Flammenöffnung (vgl. S. 142).

erwärmt. Hierbei wird in die Röhre geblasen (ein angesetzter Gummischlauch ist dafür sehr bequem), so daß in dem Augenblicke, wo die Stelle weich ist, auch ein Loch entsteht. Je nachdem die anzusetzende Röhre weiter oder enger ist, bläst man schwächer oder stärker, und nimmt eine größere oder kleinere Flamme, womit sich die Größe des Loches leicht regeln läßt. Sie soll etwas geringer sein als die Weite des anderen Rohres.

Nun werden gleichzeitig die zusammenzusetzenden Teile weich gemacht, durch einen kurzen Druck verbunden und unter Aufblasen etwas auseinandergezogen. Hat man den Handgriff gelernt, so ist die Verbindung alsbald fertig; dazu ist erforderlich, daß das Glas recht heiß war, und man schnell und sicher verfährt. Der Anfänger wird meist Wülste und Falten gemacht haben. Man bessert sie aus, indem man die Spitzflamme auf die fehlerhaften Stellen richtet, sie weich macht, ausbläst, und wieder zu der gewünschten Form zusammenfallen läßt. Man setzt dies fort, bis nirgend mehr eine Falte oder ein Wulst vorhanden ist, wobei man namentlich die beiden einspringenden Ecken erweicht und erweitert. In der Fig. 71 zeigt *a* die richtige, *b* die fehlerhafte Form, welche letztere unfehlbar über kurz oder lang einen Sprung erhält. Alles dies muß in einem Zuge ausgeführt werden, ohne das Stück erkalten zu lassen, da es sonst beim neuen Erwärmen springt. Zum Schluß wird die ganze Fuge sowie die der Öffnung gegenüberliegende Stelle des Querrohres schwach erweicht und leicht aufgeblasen. (Gut kühlen!)

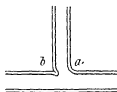


Fig. 71.

Röhren biegen. Röhren bis zu 5 mm werden am besten der Länge nach in die Flamme eines Schlitzbrenners gebracht und unter Drehen erwärmt, bis sie sich unter ihrem eigenen Gewicht biegen. Sollen scharfe Ecken gemacht werden, so muß man die Röhren im Gebläse erwärmen und unter Hineinblasen biegen. Ebenso verfährt man mit weiteren Röhren. Weite, dünnwandige Röhren gut zu biegen ist eine schwierige Aufgabe, an die sich der Anfänger nicht leicht wagen wird; man bedarf dazu einer großen Flamme, muß ein längeres Stück vorsichtig und gleichförmig weich machen, und biegt unter schwachem Hineinblasen. Die dabei leicht auftretenden Knicke müssen dann verblasen werden.

Die Bunsenflamme taugt gar nicht zum Röhrenbiegen; da ihr äußerer Mantel viel heißer ist als das Innere, wird die Röhre an zwei etwas entfernten Stellen weicher als dazwischen und man erhält unregelmäßige Formen.

Ränder umlegen. Weite Röhren, die mit Stopfen verschlossen werden sollen, Probiergläser, Kolbenhalse u. dgl. erhalten zur Verstärkung einen ausgelegten Rand. Man erweicht das Röhrenende unter stetem Drehen und bringt dann den Rand mit einem stumpfkegelförmigen Stück Holzkohle hervor, das man drehend in das erweichte Ende setzt. Statt der Holzkohle kann man auch ein Werkzeug benutzen, das folgendermaßen hergerichtet wird. Ein quadratisches dünnes Messingblech von 4–5 cm Seite wird so gefaltet, daß seine beiden Diagonalen die vier pyramidalen Kanten der beistehenden Form bilden, während die Ränder unten in Kreuzform liegen. Das gefaltete Blech wird in den kreuzförmigen Sägeschnitt eines Holzgriffes gesteckt und das Werkzeug ist fertig. Doch erfordert seine Anwendung mehr Geschicklichkeit, als die der kegelförmigen Holzkohle.



Fig. 72.

Arbeiten mit Quarzglas werden ebenso ausgeführt wie die mit gewöhnlichem Glase, nur muß man ein Knallgasgebläse verwenden und außerhalb der Flamme rasch arbeiten. Die Augen sind durch eine dunkle Brille zu schützen.

Löcher in Glas. Löcher in geblasenem Glase werden am Gebläsetisch hergestellt, indem man eine Stelle stark erhitzt und aufbläst. Will man ganz kleine Löcher haben, so wird eine kleine Stelle erhitzt und in der Flamme aufgeblasen. Für größere Löcher wird das Aufblasen außerhalb der Flamme besorgt.

Dünnwandiges Glas, z. B. Glaskugeln, kann auch durchbohrt werden, indem man eine zugespitzte im Gebläse auf Weißglut gebrachte Bogenlampenkohle dagegendrückt.

Dickes Glas wird auf der Drehbank gebohrt entweder mittels einer Dreikantfeile, besser einem zugespitzten glasharten Rundstahl, der dauernd mit einer Lösung von Kampfer in Terpentin angefeuchtet wird, oder mit einem Kupfer- resp. Messingrohr, das dauernd mit einem Brei von Schmirgel und Wasser bedeckt wird¹⁾. Besondere Vorsicht erheischt die Vermeidung der Erwärmung des Glases, wodurch es leicht springen würde. Es ist zweckmäßig, auf der dem Bohrer gegenüberliegenden Seite ein Stückchen Kork aufzukleben. Ist das Loch gebohrt, so bohrt man von der Gegenseite und arbeitet zuletzt den entstandenen Doppelkegel mittels einer Reibahle durch.

¹⁾ Zum Schleifen von Glas, z. B. Röhrenenden, dient zweckmäßig dieser Brei auf Unterlage von Blei oder Messing. Zum Polieren eignet sich Polierrot auf Pech.

Platindrähte einschmelzen. In den meisten Fällen wird ein Platindrath am Ende einer Röhre durchzuführen sein. Man bläst in der Flamme ein Loch, so daß man eben noch den Draht durchschieben kann (Fig. 73), bringt den Draht in seine Lage und erhitzt die zu lotende Stelle und den Draht, bis sich das Glas um das Platin schließt. Ist dies gelungen, so bläst man zur Beendigung der Arbeit wie immer schwach auf. Um den Platindrath bequem handhaben zu können, wird er an ein Stückchen Glasrohr angeschmolzen, welches als Griff dient. Die überflüssigen Glasreste werden vom Platindrath durch Zerdrücken mit einer Flachzange entfernt.

Es ist wesentlich darauf zu achten, daß Glas und Platin sich überall



Fig. 73.

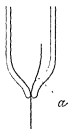


Fig. 74.

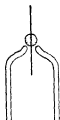


Fig. 75.

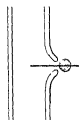


Fig. 76.

unter nahezu rechten Winkeln begegnen; dann ist man gegen späteres Springen am sichersten. Stellen wie Fig. 74 bei a geben meist Anlaß zu Rissen.

Sicherer geht man bei Anwendung von „Schmelzglas“, Es ist ein häufig bleihaltiges Glas¹⁾ von zäher Beschaffenheit, welches sich sowohl mit Platin wie mit gewöhnlichem Glase gut verbindet. Man verfährt wie angegeben, läßt aber die Öffnung 1–2 mm weit, umgibt dann den Platindrath an der einzuschmelzenden Stelle mit einem Tropfen Schmelzglas, schiebt ihn durch die Öffnung, bis diese vom Tropfen gedeckt wird (Fig. 75), und erhitzt, bis die Verbindung hergestellt ist. Schließlich wird etwas aufgeblasen und gut gekühlt.

Direkt verbindet sich Platin mit dem Jenaer Glase 397^{III}.

Etwas schwieriger ist ein Platindrath durch eine Röhrenwand zu führen. Man macht die fragliche Stelle recht heiß und bläst in der

¹⁾ Vom Glasbläser zu beziehen. Bleihaltiges Glas darf nicht in die reduzierende Flamme gebracht werden. Das Köhlen muß über einer Flamme vorgenommen werden. Platin, das etwas verunreinigt ist, wird von schwefelhaltigem Gase angegriffen. Für Kupfer, Silber, Nickel verwendet man besser „Emailglas“ oder ein – blaues – Schmelzglas (hergestellt von Gundelach in Gehlberg), doch ist der Verschluß weniger zuverlässig als bei Platin.

Flamme ein Loch, das man wie oben beschrieben weiter behandelt. Fig. 76 zeigt das Verfahren mit Schmelzglas. Zum Schluß ist schwaches Aufblasen und Kühlen nicht zu vergessen.

Um das herausragende Ende des Platins, welches beim Gebrauch leicht abbricht, zu schützen, lotet man an dasselbe ein Stückchen dicken Kupferdrahtes an und umgibt das Ganze mit Kitt.

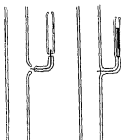


Fig. 77.

Fig. 78.

Den gleichen Vorteil — Schutz vor Abbrechen — sowie eine bequeme Ausführung bietet eine von Heerwagen vorgeschlagene Methode des Einschmelzens von Platindrähten. Ein dünner ausgegluhter Platindraht wird in eine Kapillare geschoben und diese, von einem Ende angefangen, allmählich erweicht, wobei sie zusammenfällt und sich eng an den Platindraht schließt¹⁾. Erforderlichenfalls wird das Rohr mit dem Platindraht gebogen, zum Schluß aber in jedem Fall gut gekühlt. Das eine Ende des eingeschmolzenen Drahtes wird in das Loch des Apparates eingeführt und verschmolzen, während das andere Ende mit einem Stück engen Biegerohres versehen wird, welches mit Quecksilber gefüllt zur Aufnahme des Zufuhrsdrahtes dient. Ist dieses Rohr eng, so kann man den Apparat auch horizontal legen, ohne daß Quecksilber ausfließt. Die obenstehende Figur zeigt die Verbindung in der Entstehung sowie im fertigen Zustande.

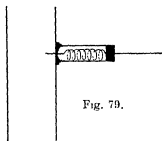


Fig. 79.

Im Leipziger Laboratorium hat sich die Vorrichtung Fig. 79 seit vielen Jahren als sehr brauchbar erwiesen. Man schmilzt — oder lötet — den Platindraht zunächst an einen weichen Kupferdraht, wickelt diesen zu einer passend engen Spirale und schmilzt dann erst das ganze in ein Stück Glasrohr, dann dieses an das Hauptrohr an. Nachtraglich wird etwas weicher Kitt in das offene Rohrstück eingeführt. Der Platindraht ist so völlig geschützt, bricht etwa das Kupfer am freien Ende, so zieht man ein Stück der Spirale heraus.

H. J. S. Sand läßt das Drahtende nicht frei auslaufen, sondern kittet in das Rohr noch eine kleine Klemmschraube ein. Über den Schutz der Schmelzstelle durch eine aufgeschliffene Kappe vgl. Gehlhoff²⁾.

¹⁾ Statt dessen kann man den Draht mit Schmelzglas umwickeln.

²⁾ Verh. d. Physik. Ges. 12, 964 (1910). — An Stelle des Platins kann häufig die als „Gluhlampeneinschmelzdraht“ oder „Platinersatzdraht“

Andere Glasmetallverbindungen lassen sich herstellen, wenn man — wie unten S. 158 beschrieben — das Glasrohr äußerlich etwa 1 cm weit mit aufgebranntem Platin bedeckt und diese Schicht dann in die innen mit Zinn ausgekleidete, knapp passende Metallröhre (Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Nickel) einschiebt, worauf man durch vorsichtiges Erwärmen die Verbindung herstellt¹⁾. So kann man beliebig geformte Verschlußansätze anbringen. Statt dieses Metallkittes ist auch ein Schmelzkitt aus gleichen Teilen Zinkoxyd, Borax und Natronglaspulver empfohlen worden²⁾. Über eine leicht lösbare Schliffverbindung siehe S. 226.

Platin schweißen und löten. Elektroden in Voltametern und ähnlichen Apparaten bestehen aus Platinplatten mit angesetztem Draht. Um beide zu verbinden, legt man auf den Blasetisch ein als Amboß dienendes glattes Stück Eisen, steckt den Draht durch einige im Blech angebrachte Löcher, so daß er sich in richtiger Lage befindet, hält das Ganze einen halben Zentimeter hoch über den Amboß und erhitzt, einen leichten Hammer mit blanker Bahn in der Rechten, mit dem Gebläse bis zur Weißglut. Ist diese erreicht, so gibt man einen kurzen, geschickten Schlag, worauf Draht und Blech vereinigt sind. Man schlägt nur einmal, und nicht zu stark, da sonst der Draht zu sehr abgeflacht wird und leicht abbricht.

Zur Sicherheit kann man die Stelle mit Gold verlöten. Man bringt ein kleines Schnitzelchen reines Gold (kein kupferhaltiges Münzgold) an die Fuge, eine Spur Borax dazu, und erhitzt im Gebläse von der anderen Seite. Im Augenblick, wo man das Fließen des Lotes sieht, hört man mit dem Erhitzen auf.

Das Anloten eines Platindrahtes an Blech kann auch mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens erfolgen, den man zwischen dem Blech und einem Graphitstabe erzeugt³⁾.

bekannte Legierung verwendet werden (Bezugsquelle: Deutsche Gluhfadenfabrik Berlin-Halensee, Kurfurstendamm 147). Nickel und Kupfer werden nicht mit Schmelzglas, sondern mit Emailglas eingesetzt und der Draht mindestens 1 cm weit in dieses gut eingebettet, sonst ist die Verbindung nicht gasdicht. Wegen der Oxydation muß man, wenn nötig, die unedlen Materialien nachträglich mit Vorsicht putzen. In Quarz kann Molybdändraht eingeschmolzen und mittels Blei gedichtet werden. Vgl. H. J. S. Sand, Ref. Beibl. 38, 1270

¹⁾ Mac Kelyv u. Taylor, Journ. Am Chem Soc 42, 1364 (1920). S. A. Dundon, ebenda 45, 716 (1923). Meyers, ebenda 45, 2135 (1923). Ri dyard, ebenda 46, 287 (1924). H. J. S. Sand, Chem. N. 102, 166 (1910). Nach Ri dyard kann man auch Quarz und Hartglas so behandeln. Das innere Rohr wird nach der Platinierung in geschmolzenes Blei — nur momentan — eingetaucht und ist vorher anzuwärmen.

²⁾ Kraus, Amerikan Patent 1046084.

³⁾ Burgeß u. Sale, Ref. Mech. Zeitg 1917, 40.

Kitten. Häufig ist man genötigt, Apparatenteile durch Kitten zu vereinigen. Je nach der Sachlage wird man verschiedene Kitte anwenden, muß aber stets für möglichst ausgedehnte, gut passende und reine Berührungsflächen Sorge tragen¹⁾. Wendet man Harzkitte an, so werden die zu vereinigenden Stücke aneinander gedrückt, die Fuge schwach erwärmt und mit dem geschmolzenen Kitt von außen vergossen oder mit dem festen Kitt bestrichen, welcher alsdann schmilzt und sich kapillar in die Fuge hineinzieht. Zum Kitten kann man Siegellack oder ein Gemenge von etwa 5 Teilen Kolophonium mit 1–2 Teilen Bienenwachs, ferner ungebleichten Schellack²⁾ anwenden. Soll die Kittstelle gegen Säuren, Alkalien, Chlor usw. möglichst beständig sein, so verwendet man geschmolzene Gemenge von Asphalt mit Erdwachs (etwa 3 : 1) oder mit Kautschuk. Letzteres Gemenge, das fester Marineleim genannt wird, kann man sich durch Lösen von 2 Teilen Asphalt und 1 Teil Kautschuk in Petroleum und längeres Erwärmen auf dem Paraffinbad bei 140° herstellen. Ein ähnliches Gemenge ist als Chatterton-Compoundmasse in elektrotechnischen Geschäften käuflich. Zu den Kautschukkiten ist auch der von der Hamburg-Newyorker Gummiwarenfabrik (Hamburg) erhältliche sehr gute Kitt „Picein“³⁾ zu rechnen; ferner die „Compound I“-Masse von Siemens-Schuckert. Sehr brauchbar ist der niedrig schmelzende „Vakuumkittsiegellack“ von Lilliendahl in Neudietendorf, ebenso eine als Kitt sehr zweckmäßige Akkumulatorenvergußmasse von der Firma Kleinig u. Blasberg in Leipzig. Endlich kann in vielen Fällen die in Radfahrergeschäften käufliche Paragummilösung verwendet werden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels läßt sich der Gummi durch Bepinseln mit Schwefelchlorid vulkanisieren.

Gipskitt erhält man, wenn man entwässertes Gipspulver mit Wasser oder besser mit Leimlösung zu einem Brei anrührt. Die zu vereinigenden Flächen werden damit bestrichen und bis zum Festwerden des Kittes aufeinandergedrückt in Berührung gelassen. Um die Kittfuge wasserdicht zu machen, trinkt man sie nach dem Festwerden mit geschmolzenem Paraffin oder überzieht sie mit geschmolzenem Harzkitt.

Als Gelatine kitt kann heißer, dicker Tischlerleim verwendet werden, der auf die ebenfalls erwärmten Kittflächen aufgetragen wird. Soll

¹⁾ Ausführliche praktische Angaben bei Breuer, Kitte und Klebstoffe (Hannover, M. Jaenecke) und bei Lehner, Kitte und Klebemittel (Bibl. Hartleben).

²⁾ Durch Verrühren von vorsichtig geschmolzenem Schellack mit etwa 10% Kassia- oder Olivenöl erhält man einen langsamer erstarrenden sehr zähen Kitt.

³⁾ Vgl. Walter, Ann. d. Phys. (4) 18, 860 (1905); auch Lenard, ebenda 51, 228 (1910).

der Kitt wasserdicht sein, so setzt man dem Leim zirka 10 Volumprozent konzentrierte Kaliumbichromatlösung zu und stellt die Kittfläche später für einige Stunden in das Sonnenlicht, oder man setzt etwa drei Proz. der käuflichen vierzigprozentigen Formaldehydlösung zu. Leim haftet an Glasflächen besser, wenn diese zuvor mit etwas Wasserglas abgerieben sind. Ein sehr fester und gegen Chemikalien widerstandsfähiger Kitt ist der käufliche Fischleim (Syndetikon).

Der typische Repräsentant der Ölkitt ist der sog. Glaserkitt, ein Gemenge von Bleioxyd (Bleiglätte oder Mennige) und Leinölfirnis, das erst nach einigen Tagen erhärtet, aber schließlich zu einer steinharten, wasserdichten, chemisch sehr indifferenten Masse wird. Das Festwerden kann durch Zusatz von etwas Manganborat (sog. Sikkativpulver) beschleunigt werden. Der Kitt wird hergestellt, indem das Leinöl mit soviel Mennige zusammengeknetet und geklopft wird, als aufgenommen wird. Es entsteht eine ziemlich harte, eben noch knetbare Masse. Ähnlich dem Leinölkitt verhält sich ein gut verriebenes Gemenge von Bleioxyd und Glycerin; es erstarrt rascher, wird aber von Wasser langsam angegriffen; durch Überziehen mit einem Harzkitt kann man es vor der Einwirkung des Wassers schützen.

Die Wasserglaskitt, die man sich durch Verreiben von käuflicher Wasserglaslösung mit Kalk, Kreide, entwässertem Gips, Zinkoxyd usw. zu einem Brei herstellt, erhärten in etwa 2–3 Stunden; von Wasser werden sie ziemlich rasch zerstört.

Nicht ganz gasdicht, aber in vielen Fällen anwendbar sind die Metallkitt — leichtflüssige Legierungen, die geschmolzen in die angewärmte Fuge gegossen werden¹⁾. Eine langsam erstarrende, recht gut haftende Legierung besteht z. B. aus 40 % Bi, 25 % Pb, 10 % Sn, 10 % Cd und 15 % Hg. Durch einen Überzug mit geschmolzenem Harzkitt kann Gasdichtigkeit erzielt werden. Diese Metallkitt haften besser an Glasflächen, wenn diese zuvor versilbert oder platiniiert worden sind (siehe darüber S. 155)²⁾. Versilberte (resp. platiniierte) Glasflächen, die galvanisch verkupfert worden sind, lassen sich untereinander oder mit Metall durch Weichlötung vereinigen (s. a. S. 155).

Soll eine Kittstelle höhere Temperaturen aushalten, so wendet man Gemenge von Tonpulver mit etwa 10 % entwässertem Borax oder auch

¹⁾ Übersicht bei Waehlert, Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Ingen. 62, 5517 (1918).

²⁾ Nach Emich eignet sich Selen zur Verbindung von Glas, Quarz und Metall (Zeitschr. f. Instrum. 36, 101, 1916). Auch geschmolzener Schwefel ist mit gutem Erfolg verwendet worden.

von Kalk + Borax resp. von Kalk + Ton + Borax an, die man mit etwas Wasser oder Leinölfirnis zu einer plastischen Masse knetet, auf der Kittstelle fest werden läßt und dann stark erhitzt. Auch gewöhnlicher Modellier- oder Töpferton ist häufig von Nutzen. Zum Dichten der Fugen in elektrischen Öfen wird neben Topferton ein Brei von Wasserglas und Asbest benutzt.

Für mancherlei Zwecke hat sich auch das Dichten und Kitten mit geschmolzenem Chlorsilber bewährt.

Zum Zusammenkitten von Glas — auch geschliffenem — kann eine leicht schmelzbare Emaille aus Bleiborat oder noch besser Zinkborat dienen. Das Zusammenschmelzen erfolgt in Muffelöfen, wobei die einzelnen Teile durch Zangen oder Draht in ihrer richtigen Lage gehalten werden. Bei einiger Geschicklichkeit kann man kleinere Gegenstände, z. B. Prismen oder Küvetten aus mikroskopischen Objektträgern, auch in der freien Flamme herstellen.

Von vielfacher Anwendung zum vorübergehenden Verbinden, Befestigen, Schließen usw. ist im Laboratorium Klebwachs¹⁾. Klebwachs ist ein mannigfach zusammengesetztes Gemenge von Wachs einerseits, Harz, Kolophonium, Pech andererseits, mit Zusätzen von Fetten und Färbemitteln. Ein chemisch sehr indifferentes, genügend klebendes Wachs ist im Leipziger Laboratorium durch Zusammenschmelzen folgender Bestandteile erhalten worden: 1 Teil Mineralwachs, 1 Teil Steinkohlenpech, 0,25 Teile Zinnober. Diese Mischung wird im Laufe der Zeit ziemlich hart, läßt sich aber durch Erwärmen oder Kneten immer wieder plastisch und klebend machen. Durch Zusatz von Bienenwachs oder Vaseline wird sie plastischer.

Für höhere Temperaturen eignen sich die unter verschiedenen Phantasienamen käuflichen Modelliermassen. Sie sind nicht völlig gasdicht.

Es sei noch bemerkt, daß die S. 156 erwähnten Mischungen: Picein, Akkumulatorenvergußmasse, Schellackkitt, Wachskolophoniumkitt, sich durch schwaches Erwärmen oder starkes Kneten ebenfalls plastisch machen und als Klebwachs verwenden lassen, die letzten beiden Kitten vor allem bei Erhöhung des Anteils an Wachs bzw. Öl.

Herstellung von dünnen Metallüberzügen. Schichten von Platin, Gold, Iridium auf Glas (oder glasiertem Porzellan) lassen sich durch Aufbrennen von käuflichen Lusterfarben²⁾ herstellen, wie sie in der Keramik

¹⁾ Zu beziehen als „Modellierwachs“ in jedem größeren Papiergeschäft.

²⁾ Erhältlich bei der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. Man kann sich die Massen wie folgt selbst herstellen: 1 l g PtCl₄

gebraucht werden. Als Unterlage dient gewöhnlich gut gereinigtes Jenaer Glas 397^{III}. Man streicht die Masse gleichförmig auf, trocknet unter Vermeidung von Blasenbildung in der Wärme und erhitzt dann in schwefelfreiem Gas- oder Spiritusgebläse vorsichtig bis zu schwacher Rotglut. Die Schicht muß dann blank erscheinen. Über die fettige Schicht kann — zwecks leitender Verbindung für Elektroden — ein weiteres Rohr aus gleichem Glase geschmolzen werden (vgl. auch Kapitel 15).

Man kann ferner Schichten durch Zerstäubung von Metallkathoden im Vakuum herstellen. Das Objekt (eine Platte) wird auf eine Glasplatte über ein Stück Platinblech gelegt, an das seitlich ein dünner Stromzuleitungsdraht befestigt ist. Das Ganze wird mittels Kitt vakuumdicht unter eine kleine Glasglocke gebracht, in welche die Kathode aus dem gewünschten Material eingekittet ist und die evakuiert werden kann. Die geeigneten Spannungen und Stromstärken richten sich nach der Entfernung und dem aufzustaubenden Material (Cottrell). Man kann schon mit einem mittelgroßen Induktium gute Erfolge erzielen¹⁾.

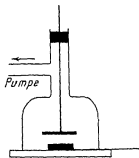


Fig. 80.

Versilberung von Glas. 1. Man löst 90 g reinen Rohrucker in 1000 ccm Wasser auf und fugt 175 ccm Alkohol und 4 ccm Salpetersäure ($D = 1,2$) hinzu. Diese Lösung (A) läßt man vor dem Gebrauch mindestens eine Woche stehen. Man fügt kurz vor dem Gebrauch zu einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser 0,5 ccm konz. Ammoniak

wird in 3,5 cm³ absolutem Alkohol gelöst, mit 10 cm³ konzentrierter alkoholischer Lösung von Borsäure, dann mit 25 cm³ einer Lösung von venetianischem Terpentin in Lavendelöl versetzt. — 2. 1 g PtCl₄ wird mit ganz wenig absolutem Alkohol aufgenommen und langsam unter Rühren in 6 cm³ eisgekühltes Lavendelöl gebracht. Zu dem erwärmten Gemisch fugt man Burgunderharz bis zur gewünschten Dicke. — 3. 1 g Iridiumchlorid wird in ganz wenig absolutem Alkohol aufgelöst und mit 3 cm³ venetianischem Terpentin und 6 cm³ Lavendelöl vermischt. Soll eine sehr dünne Schicht hergestellt werden, so verdünnt man vor dem Aufstreichen mit Lavendelöl.

Literatur. Westhaver, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 90 (1905); Haber u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 51, 245, 289, 336, 366 (1906); 57, 154 (1908), und Ridyard, *oben* S. 155, Anm. 1.

¹⁾ Betr. Zerstäubung mit starkem Gleichstrom vgl. Rother u. Lauch, Physikal. Zeitschr. 24, 462 (1924). Ferner Lambert u. Andant, Journ. de Phys. (6) 4, 535 (1923). Über Versilberung von Quarzfäden mit Gleichstrom vgl. Williams, Physik. Rev. 4, 517 (1914) Keeley, CBI 24, II 2080.

($D = 0,9$) in einem Kölbchen hinzu und setzt darauf tropfenweise unter Umschütteln eine verdünntere Ammoniaklösung (etwa 1 Vol. konz. Ammoniak und 5 Vol. Wasser) so lange zu, bis der Niederschlag eben gelöst ist. Hierauf fügt man 0,5 g Atzkali (alkoholgereinigt, möglichst kohlenstofffrei) in 50 ccm Wasser gelöst hinzu und setzt wieder so lange die verdünnte Ammoniaklösung zu, bis der Niederschlag fast gelöst ist. Die schwachtrübe, braunlich gefärbte Flüssigkeit läßt man einige Minuten stehen und filtriert darauf durch Watte. 150 ccm der Silberlösung werden mit 6 ccm der Zuckerlösung vermischt und auf die zu versilbernde, vorher gereinigte Oberfläche gegossen. Diese Menge genügt für 40 qcm. Bei zirka 20°C ist die Reduktion in 10–15 Minuten beendet; während dieser Zeit wird die Schale ein wenig geschaukelt. Man nimmt hierauf die Platte heraus, spült mit Wasser tüchtig ab und reibt darauf mit einem Wattebausch kräftig ab, bis der weißliche Belag verschwindet und der glänzende Silberspiegel zutage tritt. Diese Spiegel können von der Silberseite verwendet werden.

2. Zu Spiegeln, die hauptsächlich von der Glasseite verwendet werden sollen, genügt folgende viel bequemere Versilberung. Eine 1 % Silbernitratlösung wird tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag wieder fast aufgelöst ist. Man läßt die Lösung absitzen und filtriert. Ferner wird 1 g Silbernitrat in wenig Wasser gelöst zu 500 ccm siedendem Wasser zugesetzt, wozu man 0,85 g Seignettesalz, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, hinzufügt und 20–30 Minuten weitersieden läßt, bis der graue Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, worauf man filtriert. Beide Lösungen sind im Dunkeln monatelang haltbar. Zum Versilbern mischt man gleiche Teile der beiden Lösungen und gießt die Mischung auf die zu versilbernde Oberfläche.

Geblassene unberührte Glasoberflächen versilbern sich leichter als polierte. Letztere, sowie gebrauchte Oberflächen müssen gut gereinigt werden, was durch folgendes Behandeln mit heißer Seifenlösung, konz. Salpetersäure und konz. Alkalilösung geschieht. Die Oberfläche wird in jeder Flüssigkeit tüchtig mit einem Wattebausch, der an einem abgerundeten Glasstab angebunden ist, gerieben. Zwischen den einzelnen Badern wird die Platte mit viel fettfreiem Wasser abgespült. Unmittelbar vor dem Versilbern reibt man die Fläche mit einem Wattebauschchen ab, welches mit der fertig gemischten Versilberungsflüssigkeit getränkt ist (Scholl). Über weitere Vorschriften vgl. Miethe, *Jahrb. f. Photograph.* 1913.

Platinieren. Die aufgebrannten Metalle lassen sich wie massives Platin leicht mit einer Schicht von Platin- oder Palladiumschwarz

überziehen, was für Elektroden für Leitfähigkeit und Gasketten (vgl. Kapitel 16 und 17) wichtig ist. Man reinigt die Edelmetallschichten zunächst mit Bichromatschwefelsäure und bringt dann in folgender Weise den Niederschlag zustande. Die, auch käufliche, Platinierungsflüssigkeit¹⁾ besteht nach Lummer und Kurlbaum aus 3 g „Platinchlorid“ (Platinchlorwasserstoffsäure), 0,02–0,03 g Bleiacetat auf 100 g Wasser. Man verwendet zwei Akkumulatoren hintereinander (4 Volt) und reguliert die Stromstärke so, daß eine mäßige Gasentwicklung eintritt. Die Gesamtdauer bei erstmaligem Platinieren beträgt etwa 10 bis 15 Minuten; beim Nachplatinieren bereits mit Platinschwarz bedeckter Elektroden genügen meist 1–2 Minuten. Die Elektroden müssen vor dem Platinieren gut gereinigt werden; am besten verwendet man hierfür konzentrierte Schwefelsäure und Kalumbichromat. Elektroden wie die zum Arrheniusschen Gefäß (s. Kapitel 17) müssen in schräger Lage platiniert werden, damit die Gase entweichen können, da anderenfalls die obere Elektrode unregelmäßig mit Platinschwarz bedeckt wird.

Reste der Platinierungsflüssigkeit haften sehr fest an den Elektroden. Man bringt deshalb die Elektroden in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure und schickt einen Strom durch, wobei beide Elektroden verbunden die Kathode bilden, während eine dritte Platinelektrode Anode ist. Die Reste der Platinierungsflüssigkeit sowie das adsorbierte Chlor werden hierbei reduziert, und die entstehende Salzsäure läßt sich relativ leicht wegwaschen. Das Wegwaschen geschieht zunächst in häufig gewechseltem lauwarmen Wasser. Das letzte Auswaschen geschieht mit Leitfähigkeitswasser (s. Kap. 17) und wird so lange fortgesetzt, bis die Leitfähigkeit nach Erneuern des Wassers innerhalb fünf Minuten nicht wesentlich zunimmt und bis zwei aufeinanderfolgende Portionen Wasser die gleiche Leitfähigkeit haben. Wenn platierte Elektroden längere Zeit an der Luft gelegen haben, benetzen sie sich manchmal schlecht; eine Spur Alkohol, erneutes kurzes Platinieren oder elektrisches Entwickeln von Wasserstoff an der Elektrode hilft dem Übelstande ab.

Lackieren. Das Lackieren von Glas, Holz, Metall bei physikochemischen Arbeiten dient meist dem Zwecke der elektrischen Isolation. Es kommt dafür in erster Linie der echte Japanlack in Betracht, der aber gegenwärtig schwer zu beschaffen ist. Als Ersatz eignen sich für nicht zu hohe Temperaturen Öllacke und Asphaltlacke. Öllacke bestehen

¹⁾ Palladiumlösung ist gleichfalls käuflich und wird ähnlich verwendet. Iridiumlösung mischt man nach Westhaver, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **51**, 65 (1906), aus 1 g Iridiumchlorid, 0,45 g Baryumacetat, einem Tropfen konzentrierter Salzsäure und 30 cm³ Wasser.

aus Gemischen von trocknenden Ölen mit Kopal, Terpentin und eventuell Sikkativen (z. B. Aceton). Terpentin kann allenfalls durch Kiendöl, Kopal durch Bernstein ersetzt werden. Zusatz von Mastix erhöht die Elastizität. Asphaltlack wird aus natürlichen Bitumina — weniger gut aus Pechen — und Terpentinöl hergestellt. Alle diese Lacküberzüge, richtig hergestellt, decken Glas und Metall gut und vertragen auch Wasser von niedriger Temperatur, dagegen nicht organische Lösungsmittel. Nur im Notfalle darf man sie durch Zaponlacke — Nitrozellulose oder Acetylzellulose in Amylacetat — oder Spirituslacke ersetzen. Diese sind meist sprode, jene quellen und vertragen manche Chemikalien schlecht.

Statt Lack kann unter Umständen eine Lösung von Naturkautschuk in Benzol verwendet werden. Nach Verdunsten der Lösungsmittel wird durch Aufstreichen von Schwefelchlorür kalt vulkanisiert (vgl. auch Kap. 19).

Siebentes Kapitel

Druckmessungen

Druckmaße¹⁾. Das konventionelle Maß des Druckes, die Atmosphäre, ist das Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe bei 0° C in Meereshöhe. An seiner Stelle werden neuerdings benutzt: Kilogramm pro Quadratcentimeter, gleich 0,96786 Atmosphären, und Megabau oder 10⁶ dyn/cm² gleich 0,98703 Atmosphären.

Manometer. Drucke in Gasen oder Flüssigkeiten werden gewöhnlich bei geringeren Beträgen durch den hydrostatischen Gegendruck hd einer geeigneten Flüssigkeit gemessen, wodurch das Verfahren auf die Bestimmung einer Länge, der Höhe h , und des spezifischen Gewichtes d der Flüssigkeit zurückgeführt ist. Die Bestimmung von d fällt fort, wenn man eine Flüssigkeit von bekannter Dichte anwendet, wie Wasser oder Quecksilber. Die erforderlichen Apparate, welche allgemein die Gestalt einer Röhre nebst kommunizierendem Gefäß haben (welches eine parallele Röhre sein kann), heißen Manometer.

Um kleine Drucke zu messen, benutzt man Flüssigkeiten von geringem spezifischem Gewicht. Wasser ist zur Manometerflüssigkeit schlecht geeignet, da es eine hohe und gegen Spuren von Verunreinigungen äußerst empfindliche Oberflächenspannung hat; man wird es nur

¹⁾ Vgl. hierzu Scheel, Zeitschr. f. Instrum. 33, 134 (1913).

benutzen, wo es auf weniger genaue Messungen ankommt und besondere Gründe dafür sprechen. Viel geeigneter ist Olivenöl, welches keinen meßbaren Dampfdruck und eine kleine, konstante Oberflächenspannung besitzt; $d = 0,92 (1 - 0,00068 t)$ oder auch Glycerin (Jordan) $d = 1,260 (1 - 0,0005 t)$. In Fällen, wo die innere Reibung zu groß ist, insbesondere bei der Anwendung enger Röhren, dient das viel leichter bewegliche Petroleum $d = 0,847 (1 - 0,00090 t)$ oder Monobromnaphthalin $d = 1,52 (1 - 0,0015 (t - 15))^{1)}$; ferner Tetralin $d = 0,984 (1 - 0,00076 t)$ und Nonylsäure²⁾ ($d = 1,12$).

Darf der Versuchsraum nur mit Quecksilber abgesperrt werden, so kann man nach Huygens¹⁾ ein Ölmanometer mit einem Quecksilbermanometer nach Fig. 81 kombinieren. Einer Druckänderung von Δp mm Quecksilber entspricht eine Niveauänderung Δh des Öls im engeren Rohr, die nach folgender Formel von den spezifischen Gewichten des Öls (δ_{oi}) und des Quecksilbers (δ_{Hg}), sowie den Querschnitten abhängt.

$$\Delta p = \Delta h \left[\left(1 - \frac{q_1}{q_2} \right) \frac{\delta_{oi}}{\delta_{Hg}} + \frac{q_1}{q_2} \left(1 + \frac{q_2}{q_1} \right) \right].$$

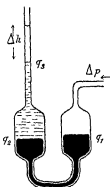


Fig 81

Wenn $\frac{q_2}{q_1}$ nicht größer als 1, $\frac{q_1}{q_2} =$ etwa 0,01 (also Radienverhältnis 10:1) und das Verhältnis der spezifischen Gewichte zu 0,065 angenommen wird, so ist die Empfindlichkeit des Manometers etwa gleich der eines Wassermanometers geworden. Eine weitere Verkleinerung des Querschnittsverhältnisses $q_3 : q_2$ hat nur geringen Einfluß. Der Faktor von Δh wird empirisch durch Vergleich mit einem bekannten Druck ermittelt.

Die Empfindlichkeit der Manometer in bezug auf die Längenablesung läßt sich weitgehend steigern, wenn man die Röhre statt senkrecht in schräger Lage anordnet⁴⁾. Über empfindliche Manometer siehe weiter unten den Abschnitt. Kleine Drücke.

Die gebräuchlichste und theoretisch einfachste Form des Manometers ist die eines zweischenkligen Rohres mit möglichst nahe nebeneinanderliegenden Schenkeln. Wo es sich nur um relative Bestimmungen handelt, dient oft bequemer das Gefäßmanometer mit einem engen und

¹⁾ Bodenstein, Zeitschr. f. Elektroch. 24, 183 (1918).

²⁾ Vgl. Drucker, Jiménez u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem.

³⁾ Anwendung z. B. bei Speransky, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 70 (1903); Charpentier, C. R. 120, 439 (1895).

⁴⁾ Vgl. Anm. 2 auf dieser Seite.

einem weiten Schenkel. Diese Form kommt namentlich bei den schragliegenden Manometern in Anwendung.

Quecksilber hat als Manometerflüssigkeit den sehr großen Vorteil, daß es Gase nicht in meßbaren Mengen adsorbiert. Da es rund fünfzehnmals so schwer ist wie Öl oder Petroleum, so dient es für größere Drucke, bis zu einigen Atmosphären. Die Oberflächenspannung ist sehr bedeutend und von Verunreinigungen sehr abhängig, so daß man für genauere Messungen die Manometerröhren nicht wohl enger als 6 oder 7 mm nehmen darf. Die Höhe des Meniskus ist veränderlich, so daß man für genaue Korrektur diese neben dem Durchmesser der Röhre bestimmen muß. Die nachstehende Tabelle für diese Korrektur ist Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik entnommen. Die Zahlen müssen zu der direkt abgelesenen Höhe der Quecksilberkuppe hinzuaddiert werden. Bei beiderseits gleichem Rohrquerschnitt und gleicher Reinheit des Quecksilbers heben sich die Korrekturen natürlich auf.

Kapillardepression des Quecksilbers

Interpoliert nach Mendelejeff und Gutkowsky

Durchmesser	Höhe des Meniskus in mm							
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
4	0,83	1,22	1,54	1,98	2,37			
5	0,47	0,65	0,86	1,19	1,45	1,80		
6	0,27	0,41	0,56	0,78	0,98	1,21	1,43	
7	0,18	0,28	0,40	0,53	0,67	0,82	0,97	1,13
8		0,20	0,29	0,38	0,46	0,56	0,65	0,77
9		0,15	0,21	0,28	0,33	0,40	0,46	0,52
10			0,15	0,20	0,25	0,29	0,33	0,37
11			0,10	0,14	0,18	0,21	0,24	0,27
12			0,07	0,10	0,13	0,15	0,18	0,19
13			0,04	0,07	0,10	0,12	0,13	0,14

Ablesen von Quecksilberhöhen. Die gebräuchliche Methode, Höhenunterschiede von Quecksilbersäulen mittels des Kathetometers abzulesen, ist sehr unzuweckmäßig, da durch die weite Trennung des Objektes und des Maßstabes ein übermäßig großer Einfluß der parallaktischen Fehler entsteht; dieser muß durch eine besondere Sorgfalt im Bau und in der Behandlung des Instrumentes ausgeglichen werden. Sehr viel zweckmäßiger ist die namentlich von Bunsen eingeführte Methode, die Röhren, welche das Quecksilber enthalten, selbst mit einer aufgeätzten

Millimeterteilung zu versehen; es genügt dann eine ganz rohe Horizontalstellung des Ablesefernröhres, um den parallaktischen Fehler auf einen unmerklich kleinen Wert zu bringen. Die Teilung wird am besten mit einem Gemenge von Zinnober, Alkohol und etwas Schellackfirnis eingerieben.

Noch bequemer ist in vielen Fällen die nachstehende Methode, welche bei Gelegenheit von Dampfdruckmessungen in mehreren nebeneinanderstehenden verbundenen Röhren angewandt worden ist. Man stellt sich eine Millimeterteilung auf einem genügend langen Streifen von starkem Spiegelglas her und hängt diesen vor der Röhre mit der Quecksilbersäule derart senkrecht auf, daß die Teilung nach der Röhre zu gerichtet ist und dieselbe beinahe berührt. Handelt es sich um mehrere Röhren nebeneinander, so kann man den Spiegelglasstreifen hinlänglich breit und die Teilstriche hinlänglich lang nehmen, um alle Ablesungen an denselben Striche machen zu können; besser aber ist es, für jede Röhre einen besonderen Maßstab zu benutzen. Um diese erforderlichenfalls aufeinander zu beziehen, stellt man in den Röhren gleichen Druck her (z. B. indem man sie alle oben öffnet) und macht entsprechende Ablesungen.

Wird mit bloßem Auge oder einer Handlupe abgelesen, so versieht man das Rohr hinten mit einem Spiegelstreifen und visiert so, daß die Quecksilberkuppe mit dem Bilde des Auges zusammenfällt; auch kann man die Teilung auf den Spiegelstreifen ätzen. Bei Verwendung von Gefäßbarometern ist der Silberbelag des Spiegelstreifens unten, wo er ins Quecksilber taucht, zu entfernen. Über Vorsichtsmaßregeln gegen Parallaxenfehler vgl. Kap. 2, S. 64.

In manchen Fällen ist die Höhe einer Quecksilbersäule über der Oberfläche des Metalls in einem größeren Gefäß (einer Quecksilberwanne) zu ermitteln. Meist werden die Wannen für solche Zwecke mit Spiegelscheiben versehen, und man visiert durch diese nach der Teilung auf der Röhre, eine Operation, deren Unbequemlichkeit jeder empfunden hat, welcher sie auszuführen versucht hat. Besser ist es daher, die planen Wände der Wanne mit einer Teilung zu versehen, die leicht auf die Teilung auf der Röhre bezogen werden kann¹⁾.

Gay-Lussac hat die Messung dadurch erleichtert, daß er eine beiderseits zugespitzte Schraube von genau bekannter Länge in ihrer an der Quecksilberwanne befestigten Mutter so lange heben oder senken

¹⁾ Über Erhöhung der Ableseschärfe siehe Thiesen u. Scheel, Zeitschr. f. Instrum. 21, 177 (1901); Scheel u. Heuse, Ann. d. Phys. (4), 29, 723 (1900) und 31, 715 (1910).

laßt, bis ihre untere Spitze das Quecksilber der Wanne eben berührt, was an der Vereinigung dieser Spitze mit ihrem Spiegelbilde sehr scharf zu erkennen ist¹⁾. Man mißt dann mit dem Kathetometer (für dessen Anwendung dieses Verfahren erfunden wurde) den Höhenunterschied zwischen der Quecksilbersäule und der oberen Schraubenspitze und hat zu diesem nur noch die bekannte Länge der Schraube zu addieren, um die Gesamthöhe der Quecksilbersäule über dem Spiegel in der Wanne zu erhalten.

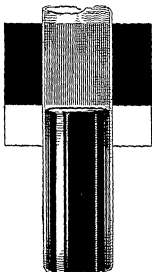


Fig. 82

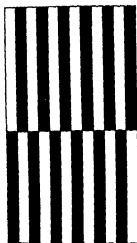


Fig. 83.

Benutzt man die oben beschriebene Methode mit dem geteilten Glasstreifen, so kann man denselben in der Verlängerung seiner Mittellinie unten mit einer abwärts gerichteten Spitze versehen und ihn so befestigen, daß er eine feine Verschiebung in der Vertikalen gestattet. Im übrigen wird wie bei der Gay-Lussacschen Schraube verfahren. Die

¹⁾ Von allen Methoden zur Markierung der Lage einer Quecksilberkuppe ist diese die scharfste und wird in mannigfacher Weise angewandt. Vgl. z. B. die Abschnitte. Barometer, Kleine Drucke. Die Erkennung der Berührung zwischen Spitze und Quecksilber kann bei Verwendung metallischer Spitzen auch auf elektrischem Wege erfolgen; vgl. z. B. Richards u. Mark, Zeitschr. physik. Chem. 43, 478 (1903). Nach Maier, Ann. d. Phys. 31, 423 (1910), erhält man dann zuverlässige Ablesungen, wenn innerhalb des Rohrs eine kleine Funkenentladungsstrecke eingeschaltet wird — Über eine scharfe Ablesung mittels Spiegelung an der Hg-Oberfläche nach Prytz vgl. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) 33, 1435 (1910).

Entfernung zwischen der Spitze und dem Anfangspunkt der Teilung wird auf der Teilmaschine bestimmt (vgl. z. B. S. 58).

Wegen der Spiegelung in der Quecksilberkuppe ist diese häufig schwer zu erkennen. Man bringt entweder eine Spur feinen Zinnoberpulvers auf die Kuppe (L. Winkler), oder liest mittels eines schwarz-weißen Hintergrundes nach Fig. 82 ab (Travers, Senter und Jaquerod).

Nach Stillman¹⁾ empfiehlt sich die Anwendung eines solchen Hintergrundes nach Fig. 83. Dieser eignet sich noch besser für durchsichtige Flüssigkeiten, weil infolge des Zylinderlinseneffekts am Meniskus eine Distanzveränderung der vertikalen Streifen eintritt.

Befindet sich auf der Röhre eine eingezogene Teilung, so ist bei sehr genauen Ablesungen auch zu beachten, daß in unmittelbarer Nähe der eingezogenen Striche, deren vergrößerter Querschnitt bestehend (Fig. 81) gezeichnet ist, eine Ablenkung des Lichtes durch Brechung stattfindet, welche die Ablesung fälscht. In solchen Fällen stellt man die Röhre so, daß die Teilstriche nur über das halbe Gesichtsfeld reichen, so daß man durch die unverändert gebliebenen Gebiete des Glases die Einstellung des Okularfadens im Fernrohr vornehmen kann (Fig. 85).



Fig. 84.

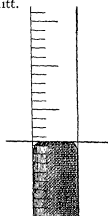


Fig. 85.

Der entsprechende Fehler kann einige Zehntelmillimeter betragen. Der gleiche Umstand ist bei Anwendung einer vorgehängten Glasskala zu beachten.

In allen Fällen ist streng darauf zu achten, daß die Skala genau senkrecht hängt.

Vakuummanometer. Ein Manometer, welches an die freie Luft mündet, ist den Schwankungen des Luftdruckes ausgesetzt, welche unter Umständen bedenklich ins Gewicht fallen können. Quecksilbermanometer können hiervon unabhängig gemacht werden, wenn man über der druckenden Quecksilbersäule einen luftleeren Raum schafft, nur müssen sie entsprechend länger gemacht werden. Da das Auskochen solcher Röhren mit Quecksilber eine ziemlich schwierige Arbeit ist, so kann man es umgehen, indem man am oberen Ende einen Hahn anbringt, durch

¹⁾ Journ. Franklin Inst. 177, 89 (1914), vgl. auch F. B. Young, Phil Mag. (6), 20, 793 (1910).

den man Luftblasen hinausdrängen kann. Unter dem Hahn schließt man eine Kammer von 3–5 ccm Inhalt gegen die übrige Röhre durch eine ziemlich enge, am besten ω -förmige Kapillare, in die nötigenfalls noch ein Glassplitt¹⁾ gesteckt wird, ab, und sorgt dafür, daß, nachdem



Fig. 86

bei geöffnetem Hahn die Luft durch nachdringendes Quecksilber ausgetrieben ist, beim Senken des Quecksilbers dieses in der Kapillare abreißt, so daß in der Kammer noch genügend Quecksilber verbleibt, um einen Verschuß des Manometers gegen den Hahn zu bilden (Fig. 86). Wenn dann wegen Undichtigkeit des letzteren Luft nachdringt, so schützt das Quecksilber in der Kammer das Manometer gegen das Eindringen derselben. Ist schließlich der Überdruck so groß geworden, daß das Quecksilber in die Kapillare gedrückt wird, so ist sein Verschwinden aus der Schutzkammer ein Zeichen, daß das Manometer von neuem in der angegebenen Weise luftfrei gemacht werden muß¹⁾. An Stelle des Hahnes, dessen Fett das Quecksilber leicht verschmiert, kann auch ein nach unten gebogenes unter Quecksilber mündendes, barometerlanges Kapillarrohr dienen, ähnlich wie bei der Töplerschen Luftpumpe. Die gleiche Einrichtung kann natürlich auch für Barometer benutzt werden und ist in Verbindung mit einem solchen in Fig. 89, S. 169 abgebildet.



Fig. 87.

Eine sehr bequeme Einrichtung bei Quecksilbermanometern ist die bewegliche Verbindung beider Schenkel durch einen Gummischlauch, welche das Gebiet der Anwendbarkeit sehr erweitert. Es ist für die meisten Fälle zweckmäßig, den Schlauch recht eng, nur einige Millimeter weit zu nehmen; er bedarf dann, wenn man ihn etwas starkwandig nimmt, bis fast zu einer Atmosphäre inneren Druckes keiner Umhüllung. Ist eine solche nötig, so dient ein Schlauch aus der Länge nach zusammengehaltener Leinenband, oder bei weiteren Röhren wohl auch ein schlauchförmiger Lampendocht. Die Röhre muß aus schwarzem oder rotem, möglichst schwefelfreiem Kautschuk gewählt werden, da sonst das Quecksilber verschmiert wird. Nötigenfalls kann der Schlauch durch Auskochen mit Kali- oder Natronlauge schwefelfrei gemacht werden. Bei der Herstellung des Apparates hat man Sorge zu tragen, daß das Schlauchstück abwärts abgebracht wird, nicht horizontal, wodurch schädliche

¹⁾ Wasserdampf und andere kondensierbare Gase werden jedoch hierdurch nicht völlig entfernt.

Zerrungen entstehen. Die Befestigung des übergestreiften Schlauches nebst Hülle geschieht am bequemsten mit besponnenem Kupferdraht. Gegen Zusammendrückung von außen schützt ein in den Schlauch geschobener, schraubenförmig aufgewickelter Draht. Bei engen Schläuchen reicht man einfacher mit zwei nebeneinander eingeschobenen geraden Drahten aus, welche allenfalls umeinander gewunden sein mögen. Wo Quecksilber hinkommt, nimmt man weich geglähten Eisen draht, anderenfalls, etwaigen Rostens wegen, Kupferdraht. Unnötig werden diese Hilfsmittel, wenn man die Schläuche hinlänglich dickwandig wahl.

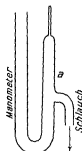


Fig. 88.

Dem Mitreißen von Luft wirkt eine Ansatzform nach Fig. 88 entgegen. Die „Luftfalle“ *a* wird anfangs und so oft nötig mit Quecksilber gefüllt.

Barometer. Eine besondere Art von Vakuummanometern stellen die Barometer dar, welche zur Messung des allgemeinen Luftdruckes dienen. Auf ihre Herstellung und Ablesung finden die vorstehend auseinandergesetzten Punkte gleichfalls Anwendung. Im Laboratorium werden gewöhnlich Barometer verwendet, welche eine Teilung in Millimeter auf Glas tragen. Sehr häufig ist diese von der Mitte aus nach beiden Seiten hin beziffert, so daß man die untere Ablesung von oben nach unten zählen muß, während die obere von unten nach oben gerechnet wird; der Barometerstand ist dann gleich der Summe beider Ablesungen.

Von den zahlreichen Ausführungsformen¹⁾ ist die in Fig. 89 abgebildete sehr brauchbar. Es werden beide Menisken durch Spitzenberührung abgelesen, außerdem ist eine Vorrichtung zum Entfernen der Luft vorgesehen.

Zur Vermeidung der Parallaxe wird man mit einem kleinen, verschiebbaren Fernrohr ablesen und dabei die Zehntelmillimeter schätzen.

¹⁾ Vgl. Prytz, Zeitschr. f. Instrum. 16, 178 (1896), Koch, Wied. Ann. 55, 391 (1895); 67, 495 (1899).

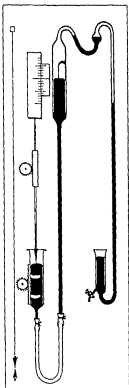


Fig. 89.

Die Ablesung muß für die Änderungen im spezifischen Gewicht des Quecksilbers, sowie für die der Skalenlänge durch die Temperatur korrigiert werden. Für die im Zimmer vorkommenden Temperaturen ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers gleich 0,0001817 zu setzen; ist β der Ausdehnungskoeffizient des Maßstabes, und ist dieser bei 0° richtig, so ist der auf 0° reduzierte Barometerstand B_0 gleich

$$B_0 = B(1 - (0,0001817 - \beta)t)$$

wo B der bei t° abgelesene Barometerstand ist. Der Ausdehnungskoeffizient β ist für gewöhnliches Glas gleich 0,000009 bis 0,000010 zu setzen, für Messing gleich 0,00002, für Stahl gleich 0,000012.

Mit einem Fehler von $\pm 0,1$ mm kann die abzuziehende Korrektur in mm für Zimmertemperaturen der folgenden Tabelle entnommen werden, unter der Voraussetzung, daß die Skala bei Zimmertemperatur richtig ist.

Temperatur in Celsiusgraden.

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Abgelesene Quecksilberhöhe in mm											
100	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
200	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
300	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4
400	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8
500	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3
600	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7
700	1,9	2,0	2,1	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	3,0	3,2
750	2,0	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,8	3,0	3,1	3,2	3,4
800	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,9	3,0	3,2	3,3	3,4	3,6

In vielen Fällen erscheint der zu messende Druck als der Unterschied des (mit dem Barometer zu bestimmenden) äußeren Luftdruckes und des Druckes einer Quecksilbersäule, welche den Raum, in welchem der Druck zu messen ist, abschließt. Alsdann gehen in das Resultat die Fehler von vier Ablesungen, je zwei an jeder der beiden Quecksilberhöhen, ein. Man kann diese Zahl auf die Hälfte einschränken, wenn man das Barometer in dasselbe Quecksilbergefaß bringt, in welchem die andere Quecksilbersäule steht. Alsdann erhält man wieder ein Vakuum-Manometer (S. 167).

Höhere Drucke. Quecksilbermanometer lassen sich ohne besondere Umständlichkeit nur bis zu einigen Atmosphären benutzen, da weiterhin die zu messenden Quecksilbersäulen eine unbequeme Höhe annehmen¹⁾. Um stärkere Drucke zu messen, bedient man sich entweder

¹⁾ Durch Übertragung des Druckes von einem Manometer zu einem zweiten, von diesem zu einem dritten usw. mittels Wasser- oder Luftsäulen

der Volumänderung der Gase¹⁾ oder der Formänderung elastischer Hohlkörper.

Luftmanometer für höhere Drücke haben im allgemeinen die in Fig. 90 angegebene Form. Das Manometer besteht aus einer geteilten, starkwandigen Glasröhre, an welche ein weiteres Gefäß angeschlossen ist, das unten in ein gekrümmtes Ansatzstück ausläuft. Der untere Teil dieses Glasapparates wird mittels einer übergekitteten Schraube in einen eisernen, mit Quecksilber gefüllten Zylinder gesetzt, von dem eine stählerne Kapillare zu den Apparaten weiterführt, deren Druck gemessen werden soll.

Um das Manometer in stand zu setzen, kalibriert man zunächst die Röhre, bestimmt dann durch Auswägen mit Quecksilber das Volum des weiten Gefäßes im Verhältnis zu dem eines Skalenteiles, und füllt das Manometer mit trockenem Wasserstoff. Bei allen diesen Arbeiten ist das oben zu einer Spitze ausgezogene Manometer offen. Es wird dann zugeschmolzen und gleichzeitig mit seinem unteren Teil in das Quecksilber des eisernen Gefäßes gesetzt, wobei man den Barometer- und Thermometerstand notiert. Nach dem sorgfältigen Verschrauben ist das Manometer gebrauchsfertig.

Je nach dem Druckgebiet, in welchem Messungen gemacht werden sollen, hat man das Verhältnis zwischen dem Volum der Röhre und dem des Gefäßes zu wählen

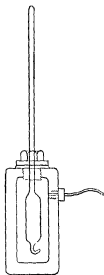


Fig 90

Zur Füllung des Manometers dient trockener Wasserstoff, dessen Volumverhältnisse von Regnault, Amagat u. a. genau untersucht worden sind. Man berechnet aus der Ablesung des Quecksilbers im Manometer das Volum v , auf welches das Gesamtvolum V des Wasserstoffs zusammengepreßt ist; das Verhältnis beider gäbe den Druck in Einheiten des beim Zuschmelzen des Manometers herrschenden Druckes B , falls das Boylesche Gesetz gültig wäre. Wir hätten demnach $p = \frac{VB}{v}$, wo p in gleichem Maße (z. B. cm Quecksilber) erscheint, wie B gemessen ist.

Wegen der Abweichung der Gase vom Boyleschen Gesetz ist noch eine Korrektur anzubringen, welche beim Wasserstoff eine besonders

kann man diese Schwierigkeit umgehen Vgl. Thiesen, Zeitschr. f. Instrum. 1, 114 (1881); Kamerlingh Onnes, Comm. phys. Lab. Leiden 50 (1900).

¹⁾ Über derartige Manometer siehe auch Kamerlingh Onnes, Comm. phys. Lab. Leiden 44 (1899), Lussana, Nuov. Cim. (4) 12, 237 (1901).

einfache Gestalt annimmt. Für dieses Gas gilt nämlich in großer Annäherung die Gleichung $p(v - b) = BV$, wo b eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist. Reduziert man das Anfangsvolum V auf den Druck von 76 cm Quecksilber und nennt dieses Volum V_0 , so gilt, wenn der Druck in Atmosphären (gleich 76 cm Quecksilber) gemessen wird, für die Berechnung des Druckes p aus dem gemessenen Volum v die Formel

$$p = \frac{1}{\frac{v}{V_0} - 0,00069} \quad \text{Atmosphären.}$$

Vorausgesetzt ist, daß die Messung bei derselben Temperatur geschieht, wie die Bestimmungen von V_0 .

Was den Einfluß der Temperatur anlangt, so ist er ziemlich verwickelt, und es ist daher am besten, immer bei derselben Temperatur (z. B. 20°) zu arbeiten, bei welcher das Manometer hergestellt worden ist. Es ist dies um so leichter zu erreichen, als man jedenfalls für einigermaßen genaue Messungen das Manometer mit einem Wassermantel umgeben wird, um seine Temperatur konstant zu halten und sicher bestimmen zu können.

Bei der Berechnung des durch die Kapillarröhre übertragenen Druckes hat man darauf Rücksicht zu nehmen, daß in dem Manometer das Quecksilber höher steht als im eisernen Zylinder, und dessen hydrostatischen Druck hinzuzufügen.

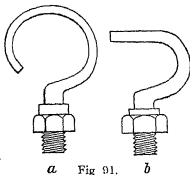
Manometer, welche auf der Widerstandsänderung von Quecksilber (oder festen Metallen) und Elektrolytlösungen beruhen, eignen sich wegen der Kleinheit des Effektes (0,003 % pro Atmosphäre) nur für Hochdruckmessungen¹⁾.

Federmanometer. Viel bequemer im Gebrauch, aber auch weniger genau²⁾ als die Gasmanometer sind die auf elastischer Formänderung

¹⁾ Näheres bei Barus, de Forest Palmer, Lafay, Bridgman, zit. bei Jaeger und v. Steinwehr, Zeitschr. f. Phys. 9, 201 (1922) und E. Biron, Ref. Beibl. 35, 740 (1911); sowie betr. Manganin bei Bridgman, Proc. Am. Acad. 47, 321 (1911); Biron, Ref. Beibl. 37, 15 (1913). Ein auf ein Rohr gewickelter Draht ändert nach Lindeck (Zeitschr. f. Instr. 28, 229 (1908)) seinen Widerstand bei innerem Überdruck im Rohr proportional diesem Drucke. Hierauf kann man evtl. ein Hochdruckmanometer begründen.

²⁾ Über die Messung kleiner Drucke nach diesem Prinzip unter Verwendung von elastischen Metallblechen vgl. Dieterici, Wied. Ann. 68, 858 (1899), wo sich auch Hinweise auf ältere Arbeiten von Kohlrausch, Kirchhoff, Röntgen und Wien finden. Vgl. auch Scheel u. Heuse, Verh. Phys. Ges. 11, 1 (1909). Verwendung einer Quarzmembran bei Stock u. Gibson, Ber. Chem. Ges. 45, 3527 (1912) und bei Smith u. Taylor, Zeitschr. f. Am. Ch. Soc. 46 1393 (1924).

beruhenden Federmanometer. Es sind dies ring- oder halbkreisförmig gestaltete Hohlkörper aus elastischem Metall: a) aus Neusilber für geringere, b) aus Stahl für starke Drücke (Fig. 91). Wird auf das Innere solcher Körper (das am besten mit Paraffinöl gefüllt ist, damit der Eintritt ätzender Gase vermieden wird) ein Druck ausgeübt, so strecken sie sich und das freie Ende macht eine Bewegung, welche dem Druck annähernd proportional ist. Gewöhnlich wird diese Bewegung durch Zahn und Trieb auf einen Zeiger übertragen, dessen toter Gang durch eine kleine Gegenfeder aufgehoben wird. Diese zwar bequeme, aber ziemlich grobe Ablesung kann im Laboratorium durch Anwendung eines längeren Zeigers ersetzt werden, dessen Stellung zu einer festen Skala mit beliebiger Genauigkeit mittels Lupe oder Mikroskop bestimmt werden kann. Oder man befestigt am Zeiger eine kleine Skala und liest deren Lage zum Kreuzfaden im Okular des Mikroskopes ab; wird an Stelle des Kreuzfadens ein Mikrometer im Okular verwendet, so kann die Genauigkeit noch weiter gesteigert werden.



a Fig. 91. b

Weniger bequem wegen der Notwendigkeit eines sehr festen Aufbaues, aber wohl noch empfindlicher ist die Ablesung mit Fernrohr und Skala, indem man am freien Ende des Manometers einen Spiegel befestigt und dessen Lagenänderungen in der Weise abliest, daß man das Spiegelbild einer entfernt aufgestellten Skala mit dem Fernrohr beobachtet. Zur Kontrolle der gegenseitigen Lage von Spiegel und Skala befestigt man am Körper des Instruments einen festen Spiegel neben dem beweglichen.

Im allgemeinen ist es nicht zweckmäßig, die Genauigkeit in der Ablesung der Federmanometer zu weit zu treiben. Infolge der elastischen Nachwirkung kommt die Feder, nachdem sie einen Druck erfahren hat, nach der Aufhebung des Druckes nur sehr langsam auf ihren Anfangspunkt zurück. Hierdurch wird in die Ablesungen eine Unsicherheit gebracht, welche eine weitergehende Genauigkeit illusorisch macht. Für jedes Federmanometer muß die Beziehung zwischen Ablesung und Druck experimentell ermittelt werden. Man benutzt dazu hydrostatische oder Gasmanometer und bestimmt eine hinreichend große Anzahl Punkte, um die zwischen ihnen liegenden Werte graphisch oder rechnerisch interpolieren zu können. Bei dieser Gelegenheit erfährt man

auch, indem man die Bestimmungen einmal bei steigenden, das andere Mal bei abnehmenden Drucken ausführt, den Betrag der elastischen Nachwirkung¹⁾.

Kolbenmanometer. Nach dem Prinzip der hydraulischen Presse kann man für hohe Drücke sehr brauchbare Manometer herstellen, welche den Druck in Gewichtseinheiten zu bestimmen gestatten. Ein solches Manometer besteht aus einem sorgfältig abgedrehten Zylinder, welcher gut passend in die Bohrung eines Hohlkörpers eingeschliffen ist, der auf einem Dreifuß mit Stellschrauben angebracht ist. Der Zylinder trägt an seinem oberen Ende eine kreisförmige Platte, auf welche die Ge-

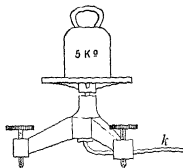


Fig. 92.

wichte gelegt werden. Man füllt den Hohlkörper mit schwer flüssigem Öl (flüssigem Paraffin oder schwerem Maschinenschmieröl), setzt den Zylinder mit seiner Platte ein und belastet letztere bis zu dem beabsichtigten Betrage. Die Belastung muß sorgfältig zentriert werden, so daß ihr Schwerpunkt in die senkrecht stehende Achse des Zylinders fällt. Um dies zu erleichtern, ist es zweckmäßig, die Platte mit eingedrehten Kreisen zu versehen. Die richtige Lage der Belastung erkennt man daran, daß

der Zylinder um seine Achse frei drehbar wird und in keiner Weise klemmt. Dann führt man den Druck mittels der kupfernen oder stählernen Kapillare k zu, wobei man den Stempel von Zeit zu Zeit ein wenig um seine Achse hin und her dreht, um etwaige Reibungswiderstände zu überwinden. In dem Augenblick, wo der dem Gewicht entsprechende Druck erreicht ist, wird der Zylinder gehoben und führt gewöhnlich eine kleine Drehbewegung aus.

Der Druck p wird in Atmosphären nach der Formel

$$p = \frac{g}{1033 q}$$

berechnet, wo g das Gewicht (Zylinder, Platte und Auflagegewicht) in Gramm, q der Querschnitt πr^2 (r = der Halbmesser des Zylinders) in Zentimetern ist und 1033 das Gewicht in g darstellt, welches auf 1 cm² wirkend den Druck einer Atmosphäre ergibt. Auf die Änderung dieser

¹⁾ Über diese Korrektur vgl. Bennewitz, Phys. Zeitschr. 22, 329 (1921) Registrierende Federmanometer für Explosionsdruckmessungen bei Pier, Zeitschrift f. physik. Chem. 62, 385 (1908); Bjerrum, ebenda 79, 513 (1912); 81, 281 (1912).

Größe mit der Schwerekonstante wird in den seltensten Fällen Rücksicht zu nehmen sein.

Ein Präzisionsinstrument dieser Art für sehr hohe Drucke ist die Stücklathsche Druckwaage¹⁾

Glas- und Quarzfedermanometer. Federmanometer sind neuerdings auch aus Glas hergestellt worden²⁾. Sie haben den großen Vorzug, daß sie chemisch indifferent sind und sich direkt mit dem übrigen Apparat verschmelzen lassen. Wegen der elastischen Nachwirkungen des Glases³⁾ ist es vorteilhafter, sie nicht zu direkten Druckmessungen, sondern als Nullinstrumente⁴⁾ zu benutzen. Fig. 93 zeigt eine Ausführungsform, bei der die Glasspirale in ein weiteres Gefäß eingeschlossen ist, in dem der Druck verändert und mittels eines Quecksilbermanometers gemessen werden kann. Die Ablesung erfolgt mittels Spiegel und Skala. Der Nullpunkt der Spirale ändert sich mit der Temperatur (linear) und muß kontrolliert werden. Die Empfindlichkeit wächst mit der Zahl und Krümmung der Windungen, mit der Abweichung des Querschnitts von der Kreisform und mit der Dünnhheit der Wände. Johnson konnte 1 mm Hg, Bodenstein noch geringere Druckänderungen sicher konstatieren. Wird der Apparat zu direkten Messungen benutzt, so kann man bis zu sehr hohen Drucken gehen⁵⁾.

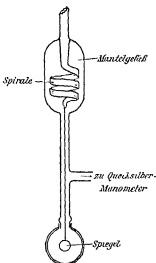


Fig. 93

¹⁾ Vgl. Meißner, Zeitschr. f. Instrum. 30, 137 (1910); Wiebe, ebenda 30, 205 (1910); Dimmer, ebenda 35, 245 (1915). Über Eichung mittels bekannter Kompressibilitäten vgl. z. B. Amagat, Ann. phys. chim. (6) 29, 77 u. 505 (1893) u. Tammann, Wied. Ann. 68, 553 (1899), Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 77 (1908).

²⁾ E. Ladenburg u. Lehmann, Verh. deutsch. phys. Ges. 8, 20 (1906). Die Manometersind von Glasbläser Ritter, Charlottenbg., Pestalozzistr. 38 zu beziehen.

³⁾ Quarzapparate zeigen diese Erscheinung nicht und sind zudem bis zu höheren Temperaturen verwendbar. Johnson, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 457 (1908); Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 341 (1908); Bodenstein u. Starck, ebenda 16, 961 (1910); Bodenstein u. Katayama, ebenda 15, 244 (1909), Bodenstein u. Dux, ebenda (1912), Preuner, Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 129 (1909), 81, 120 (1912). Über andere Membranmanometer vgl. die Zitate auf S. 172 u. Anm. 2).

⁴⁾ Johnson, l. c.

⁵⁾ Bodenstein

Kleine Drucke und Druckunterschiede. Der einfachste Apparat ist die Töplersche Libelle¹⁾, die im wesentlichen aus einem gleichschenkeligen Manometer mit nahezu horizontalen Schenkeln besteht. Als Füllung dient nur für besondere Zwecke Quecksilber, sonst Petroleum oder am besten Xylol. Die Länge der Flüssigkeitssäule beträgt 20–30 cm. Die Verschiebung wird (wegen des „Nachlaufens“) nicht direkt abgelesen, sondern durch die Neigung des Trägers mittels einer geteilten Mikrometerschraube kompensiert. Der Druckunterschied ist proportional der Neigung. Der Faktor zur Reduktion der Mikrometerdrehungen auf Drucke wird empirisch bestimmt. Fig. 94 zeigt die Anordnung des Apparates.

Von Lord Rayleigh²⁾ ist das gewöhnliche zweiseitenkellige Quecksilbermanometer ebenfalls mit einer Vorrichtung zur meßbaren Neigung versehen worden, was im Verein mit Spitzenablesung (S. 166) die Genauigkeit ganz erheblich vergrößert; es können ebenso, wie bei der

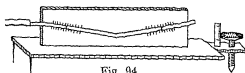


Fig. 94

Töplerschen Libelle, noch Druckunterschiede von weniger als 0,001 mm Hg gemessen werden.

Alle diese Apparate wie die folgenden lassen sich auch zur Messung kleiner absoluter Drucke benutzen, wenn der eine Schenkel an ein vollkommenes Vakuum angeschlossen ist (über dessen Herstellung siehe Kapitel 8, S. 218).

Große Empfindlichkeit eines U-förmigen Manometers kann man erzielen, wenn man nicht die Höhenverschiebung, sondern das durch den Überdruck vertriebene Flüssigkeitsvolum bestimmt. Dies läßt sich erreichen, wenn man zwischen die beiden Schenkel ein horizontales, verhältnismäßig enges Rohr einschaltet und in diesem eine als Index dienende Gasblase anbringt. Dann wird die Vertreibung eines kleinen Volums aus dem einen Schenkel, das einer geringen Niveausenkung entspricht, in dem engen Rohr eine große Verschiebung des Index bewirken, die man an einer Längenskala ablesen kann.

¹⁾ A. Töpler, Wied Ann 56, 609 (1893). Eine wohl unzweckmäßig komplizierte Form bei Pannell, Ref. Zeitschr. f. Instrum. 34, 333 (1914).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 113 (1901); 41, 72 (1902); vgl. auch Smits, ebenda 51, 33, (1906); Richards u. Mark, ebenda 43, 478 (1903); E. Hering, Ann. d. Phys. (4), 21, 319 (1906); Frazer u. Lovelace, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 154 (1914), Scheel u. Heuse, Zeitschr. f. Instrum. 29, 344 (1909). Die letztgenannten Autoren gaben noch andere sehr empfindliche Instrumente an (Zeitschr. f. Instrum. 29, 14, 1909, und 30, 45, 1910).

Auf diesem Prinzip, welches dem der Topleyschen Libelle verwandt ist, beruht das Manometer von A. Henry¹⁾, welches in der Fig. 95 skizziert ist. Die Flüssigkeit in *A* empfängt einen

Überdruck und bei dem Eintritt des entsprechenden Volums in das Kapillarrohr wird die Luftblase²⁾ *C* nach *B* hin verschoben. Bei bestimmter Manometerflüssigkeit und Temperatur und vollkommen

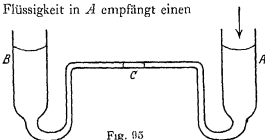


Fig. 95

horizontaler Lage des Kapillarrohrs hängt die Empfindlichkeit nur vom Verhältnis der beiden Rohrenquerschnitte ab. Das Instrument ist also als ein horizontales Differentialmanometer aufzufassen (vgl. unten).

Nahe verwandt ist das vertikal arbeitende Manometer von Smits³⁾ (Fig. 96). Die Biegung des langen Rohres ist mit wasserhaltigem Anilin ($d_a = 1,03$) gefüllt, darüber liegt anilinesättigtes Wasser, das spurenweise alkalisch ist, und über diesem zum Schutz gegen Verdampfung beiderseits je eine Schicht Erdnußöl. Wenn in *A* ein Überdruck gegen *B* herrscht, so verschieben sich die Meniskusgrenzen im Rohr nach Maßgabe des Querschnittsverhältnisses *m* und der Dichte von Wasser (d_w) und Anilin (d_a). Der Empfindlichkeitsfaktor ist

$$\frac{1}{d_a - \frac{m-1}{m} d_w}$$

für $m = \infty$ also, da $d_a - d_w = 0,03$, etwa gleich $3\frac{1}{2}$, d. h. 1 mm Wasserüberdruck (= 0,075 mm Hg) in *A* ergibt 34 mm Ausschlag⁴⁾. Praktisch kann leicht $m \geq 200$ gemacht werden, was mit dem Grenzfalle fast identisch ist. Dieses

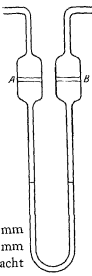


Fig. 96.

¹⁾ C. R. 155, 1078 (1912) — Journ. d. Phys. III, 652 (1913).

²⁾ Für Quecksilber benutze man nicht Luft, sondern eine Flüssigkeit, z. B. ein leichtflüssiges Öl oder eine sehr verdünnte, wässrige Lösung von Wasserglas oder guter Seife.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 385 (1902).

⁴⁾ Die Empfindlichkeit hängt also wesentlich von $d_a - d_w$ ab. Noch größer würde sie bei Stoffen von etwas geringerer Dichte als Anilin sein, z. B. Anisol. Man kann die Dichten auch durch Zusätze einander nähern, z. B. eine 2% Lösung von Natriumkarbonat statt Wasser nehmen oder dem Anilin etwas Benzol zusetzen.

Instrument bedarf konstanter Temperatur, da die Ausdehnungskoeffizienten von Wasser und Anilin merklich verschieden sind (1° entspricht etwa 2 % der Empfindlichkeit).

Weiterhin ist ein zuverlässiges und bequemes Instrument das horizontale Huygens-Manometer¹⁾ (nach Fig. 97).

Die beiden Gefäße *A* und *B* von gleicher Form haben einen Durchmesser von etwa 3 bis 4 cm, das horizontale — besser ganz schwach nach oben gerichtete — möglichst krümmungsfreie Kapillarrohr *C* von etwa 1,5 mm. *A* und *B* sind etwa zur Hälfte mit reinem trockenem Quecksilber gefüllt, in *B* liegt darüber bis zum Anfang von *C* luftfreie Nonylsäure (oder auch H_2SO_4). Man evakuiert dann durch den Ansatz *D* bis zum Dampfdruck

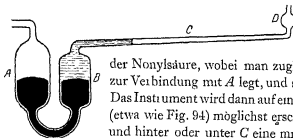


Fig. 97.

der Nonylsäure, wobei man zugleich eine Nebenleitung zur Verbindung mit *A* legt, und schmilzt dann bei *D* ab. Das Instrument wird dann auf einem nivellierbaren Stativ (etwa wie Fig. 94) möglichst erschütterungsfrei befestigt und hinter oder unter *C* eine mm-Skala gelegt. *A* und *B* taucht man in ein Wasserbad von konstanter (Zimmer-) Temperatur²⁾. Bei den gewählten Dimensionen und völlig horizontaler Lage von *C* würde 1 mm Druckdifferenz zwischen *A* und *B* ungefähr 650 mm Ausschlag in *C* bewirken, bei Neigung des Schenkels *C* von 10° demnach einige Prozent weniger, es kann also 0,01 mm Hg noch mit einer Genauigkeit von 2 % gemessen werden. (Für geringere Genauigkeit und größeren Meßbereich wählt man *A* und *B* entsprechend enger.) Die Eichung erfolgt mittels eines Ölmanometers oder eines kleinen, seinerseits geeichten McLeod-Instrumentes (s. u.). Beim Nichtgebrauche hält man am besten *A* gegen den Luftdruck abgeschlossen.

Ein auf der Reibung der Luft in engen Räumen beruhendes Manometer für kleine Drucke hat Langmuir³⁾ angegeben. Es ist wie bei dem Apparat von Kundt und Warburg für die Messung von Gasreibungskoeffizienten eine horizontale Scheibe dicht über einer anderen Scheibe drehbar aufgehängt. Die untere Scheibe wird magnetisch

¹⁾ Drucker, J. ménou. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 513 (1915).

²⁾ 10° Temperaturänderung würde, wenn in *B* etwa 10 cm³ Nonylsäure vorhanden sind, in *C* einen Ausschlag von etwa 6 mm bewirken. Die Temperatur muß also bei diesen Apparatabmessungen auf wenigstens $0,05^{\circ}$ konstant sein.

³⁾ Physik. Rev. 1, (2) 1 337 (1913); vgl. auch Wertenstein, Journ. d. Physique (6) IV, 281 (1923)

gedreht und nimmt die obere nach Maßgabe des Gasdrucks mit. Die Torsion des Aufhängfadens wird gemessen.

Zu einfacherer Konstruktion führt die Verwendung der Reibungsdämpfung bei dem Manometer von Haber und Kerschbaum¹⁾, bei welchem die Amplitudenabnahme eines schwingenden Quarzfadens beobachtet wird. Es eignet sich für sehr kleine Drücke, besonders von stark reaktionsfähigen Gasen, die nicht mit Metallen zusammentreffen dürfen.

Rohn²⁾ hat ein Vakuummeter angegeben, welches auf der Veränderlichkeit der Wärmestrahlung eines dauernd konstant geheizten Thermoelementes mit dem Druck und der Natur des Gases beruht und zwischen 0,00001 und 0,5 mm Hg brauchbar ist.

Wichtig und viel in Gebrauch ist das McLeod-Manometer. Es beruht auf dem Kompressionsgesetz der idealen Gase. Wird ein Raum von bekanntem Volumen v_1 mit Gas von geringem Drucke gefüllt und dann dieses auf einen viel kleineren, ebenfalls bekannten Raum v_2 zusammengedrückt, so ergibt sich der unbekannte Anfangsdruck p_1 aus dem meßbaren, v_2 entsprechenden, Enddrucke p_2 als $p_1 = \frac{v_2}{v_1} \cdot p_2$. Auf

Grund dieses Prinzips sind verschiedene Formen konstruiert worden. Fig. 98 zeigt eine zweckmäßige Anordnung³⁾. Die Kugel A setzt sich nach oben in das mit mm-Skala versehene Rohr B_1 , dann in das wesentlich engere Rohr C_1 fort, unten schließt sich bei a das Druckrohr an, welches aus den zwei ebenfalls geteilten Röhren⁴⁾ B_2 und C_2 besteht. B_1 und B_2 , sowie C_1 und C_2 sollen gleiche Weite haben. Oberhalb a mündet das zum Rezipienten führende Rohr D mit möglichst quer abgeschnittener, eventuell etwas ausgezogener Öffnung, die mit der Marke b zusammenfällt. Weiterhin schließt sich das Vorratsgefäß E mit dem Dreiweghahn F an.

Man wagt zunächst das Volum v_1 von $C_1 + B_1 + A$ bis b aus und schmilzt erst dann das Gefäß E an (oder man bringt bei g ein Hilfsrohr an, das später verschlossen und nicht mehr gebraucht wird). Nunmehr

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 296 (1914); vgl. ferner Coolidge, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 1637 (1923).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 530 (1914); vgl. auch v. Pirani, Verh. d. Phys. Ges. 8 686 (1906), Daudt, Zeitschr. f. physik. Chem. 106, 258 (1923).

³⁾ Drucker, Jiménez u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 513 (1915) Diese Form eignet sich auch für Dampfdruckmessungen. Andere übliche Ausführungen sind z. T. etwas einfacher. Vgl. Reiff, Zeitschr. f. Instrum. 34, 97 (1914).

⁴⁾ Man braucht nicht die Röhren selbst zu teilen, sondern nur eine hinreichend breite Spiegelglasskala hinterzulegen, doch ist es zweckmäßig, mindestens je einen Markierungsstrich auf B_1 und B_2 anzubringen. Durchführung der Teilung auch auf den Röhren schützt vor Parallaxefehlern, vgl. oben S. 167

Nimmt man die Kugel A 100 cm groß, B_1 und B_2 je 5 mm weit und 150 mm lang, C_1 und C_2 1 mm weit, C_1 50, C_2 100 mm lang, so erhält man folgende Übersetzungsverhältnisse: Bei c_1 etwa 13, bei d_1 etwa 100, bei c_2 etwa 1300.

Ein Anfangsdruck $p_1 = 0,001$ mm Hg wird also bei c_1 auf 0,013 mm, bei d_1 auf 0,1 mm, bei c_2 auf 1,3 mm erhöht erscheinen, bei f_1 (40 mm oberhalb c_1) auf 5 mm. Zur Eichung nimmt man die Drucke höher.

Bei der Messung können Fehler entstehen, wenn das Gas merklich von den Wänden adsorbiert wird. Die Drucke würden in einem solchen Falle zu klein erscheinen, falls die Adsorption an den Wänden von A die Ursache ist.

Über die Verwendung des Instrumentes zur Messung von kleinen Dampfdrucken vgl. Kapitel 12.

Für ungefähre Schätzung der Höhe eines Vakuums eignet sich eine kleine Gasentladungsröhre mit Aluminiuelektroden, welche mit dem Vakuum direkt verbunden ist und mittels eines mittelgroßen Induktors von etwa 1 cm Schlagweite in Luft betrieben wird. Der Charakter der Entladung hängt von dem noch anwesenden Gase ab, in Luft entspricht Schichtentladung etwa 0,1 mm Hg, Fluoreszenz des Glases etwa 10^{-4} mm Hg.

Absolutes Manometer. Dieses Instrument beruht auf der Abstoßung von zwei ungleich erwärmten Metallplatten im gasverdünnten Raume, welche sich gastheoretisch auf die lebendige Kraft der von der warmen zur kalten Platte geschleuderten Molekeln zurückführen läßt. Es ist anwendbar für Drucke bis zu einigen tausendstel Millimetern Hg aufwärts. Über Konstruktion und Handhabung vgl. die Arbeiten von Knudsen¹⁾.

Strömungsmanometer. Der Druck strömender Gase ist ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit, mithin für die Gasmenge. Man kann zu seiner Messung Differentialmanometer anwenden, die den Unterschied des Druckes an zwei Stellen des Stromes anzeigen, zwischen denen eine Drosselung stattfindet²⁾. Das Prinzip zeigt die Figur 99a S. 182. a und a^1 sind die Manometerschenkel, zwischen A und A^1 liegt das enge

¹⁾ Ann. d. Phys. (4), 32, 809 (1910); ferner Hale, Tr. Am. El. Soc. 1911; Woodrow, Phys. Rev. 4, 491 (1914); Ref. Instrum. 35, 221 (1915). — Ein von Riegger, Zeitschr. f. techn. Physik 1, 16 (1920), beschriebenes Instrument dieser Art wird von Siemens u. Halske hergestellt.

²⁾ Vgl. z. B. Bodenstein u. Wachenheim, Ber. Chem. Ges. 51, 265 (1918); Edelmann, Meteorol. Zeitschr. 1896; Riesenfeld, Journ. f. Gasbel. 1918, Nr. 52; Normann, Chem. Zeitg. 45, 975; Obermiller, Zeitschr. f. angew.

Rohr b von jeweils geeignet gewählten Dimensionen. Es bildet sich je nach dem Gesamtdruckgefalle ein Ausschlag des Manometers derart aus, daß der Stand in a^1 höher ist als in a . Handelt es sich nur um Einhaltung einer bestimmten Geschwindigkeit, so drosselt man von A mittels eines Hahnes oder Ventils (siehe S. 217) bis zur Erreichung einer bestimmten Differenz aa^1 . Sollen dagegen Schwankungen gemessen werden, so ist der Stand (zugleich mit der Zeit) dauernd zu beobachten. Die Schenkel a und a^1 dürfen der Reibung wegen nicht zu eng sein. Durch Wahl der Dimensionen von b sowie der Manometerflüssigkeit, hat

man einen großen Spielraum zur Verfügung. Für große Empfindlichkeit bei geringer Trägheit eignen sich die Manometer von Smits (siehe S. 177), von Henry (S. 177) und die Töplersche Libelle, sowie allenfalls auch das horizontale Huygensmanometer (S. 178). Um Verdampfungsverluste zu vermeiden, wendet man für Henry und Töpler Ölfüllung an.

Soll nur Überdruck gegen die Atmosphäre gemessen werden, so genügt natürlich ein einfaches Manometer. Dann läßt man b freimunden (Fig. 99b). Über Verwendung dieser Anordnung vgl. Bredig und Hahn¹⁾. Statt der Manometer (Fig. 99) werden gelegentlich Anemometer verwendet.

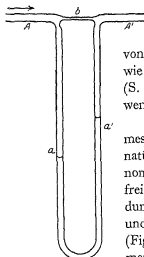


Fig 99a.

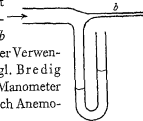


Fig 99b

Ein Apparat dieses Typs kann zur

Messung von Gasentbindungsgeschwindigkeiten dienen. Um diese aus den Angaben des Instrumentes nach absoluten Mengen berechnen zu können, eicht man es vorher. Hierbei verwendet man dasselbe Gas, um gleiche Reibungsverhältnisse zu haben. Über einen anderen Apparat (Bronsted und Pedersen) für diesen Zweck vgl. Kapitel 8, S. 213.

Weiterhin eignet sich der Apparat zur Einstellung eines konstanten Überdrucks (vgl. darüber Kapitel 8).

Chem. 35, 659 (1922); Thomas Phil. Mag (6), 39, 505, (1920), Just u. Kauko, Zeitschr. phys. Ch 76 609 (1911), Scheel u. Heuse, Ann d Phys. (4) 37 85 (1917). Für sehr kleine Drucke hat Heis (Phys. Zeitschr 25, 326 [1924]) ein Differentialmanometer gebaut. Zur Messung der Mengen strömender Gase eignen sich auch die für technische Zwecke konstruierten Capomesser (Ubbelohde u. Hofsäss, Zeitschr für Elektroch. 19, 32 (1913) und Rotamesser (Deutsche Rotawerke, Aachen)

¹⁾ Zeitschr f. Elektroch. 7, 259 (1901).

Achstes Kapitel

Volum, Dichte, Wärmeausdehnung
und Kompressibilität

Allgemeines. Bestimmungen des Volums werden zu mancherlei Zwecken ausgeführt. In gewissen Fällen, wie bei der Herstellung und Benutzung von Titrierflüssigkeiten, kommt es unmittelbar auf diese Größe an; in anderen dient die Kenntnis des Volums zur Ableitung anderer Größen, unter denen das spezifische Volum oder die Räumigkeit, d. h. das Volum in cm^3 eines g, und die spezifische Masse oder die Dichte, d. h. die Masse in g eines cm^3 , obenan stehen. Denn da von allen Eigenschaften der Materie die Masse (relativ) am unveränderlichsten ist, läßt sich der Betrag anderer Eigenschaften (soweit diese der Stoffmenge proportional sind) am vorteilhaftesten in bezug auf die Einheit der Masse oder, was hier praktisch dasselbe ist, die Einheit des Gewichtes definieren, da für einen gegebenen Ort Masse und Gewicht streng proportional sind. Aus diesem Grunde wird die spezifische Masse auch spezifisches Gewicht genannt.

Als theoretische Volumeinheit gilt das Kubikzentimeter, cm^3 , der Raum eines Würfels, dessen Seite 1 cm lang ist. Es war bei dem Entwurf des metrischen Systems beabsichtigt, die Masseneinheit als die Masse von einem Kubikzentimeter Wasser bei 4°C zu definieren, und das Urkilogramm in Paris ist seinerzeit dieser Absicht gemäß hergestellt worden. Nachdem sich aber erwiesen hatte, daß der Vergleich zweier Kilogramm Massen oder zweier Volumina sich sehr viel genauer bewerkstelligen läßt, als die Ermittlung der definitionsgemäßen Masse von einem Kubikdezimeter Wasser im Zustande der größten Dichte, hat man sich entschlossen, das vorhandene Urkilogramm als die Massennorm anzusehen und auf die Definition mit Bezug auf die Längeneinheit zu verzichten. Immerhin ist aber die beabsichtigte Beziehung in jenem Urkilogramm mit einem solchen Grade von Genauigkeit verwirklicht worden, daß man für die meisten Zwecke sich an sie halten und als Kubikzentimeter den Raum von einem Gramm Wasser bei $+4^\circ \text{C}$ bezeichnen kann. Denn nach den neuesten, sehr sorgfältigen Bestimmungen¹⁾ haben die Dichte und die Räumigkeit von Wasser bei 4° die Werte $0,99997 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ resp. $1,00003 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ (mit einem Fehler von ± 2 in der

¹⁾ Benoit u. Chappuis, Zeitschr. f. Instrum. 1908, 49.

letzten Dezimale). Die Abweichung vom theoretischen Wert 1 beträgt mithin nur $0,03\frac{0}{100}$.

Da der mittlere Fehler einer Volumbestimmung wegen des Einflusses, den Temperatur, Druck, thermische Volumnachwirkungen der Gefäße usw. haben, nur schwierig kleiner als $0,1\frac{0}{100}$ gemacht werden kann, so spielt die obige Abweichung vom theoretischen ccm nur sehr selten eine Rolle. Im folgenden soll daher unter 1 ccm stets der Raum von 1 g Wasser von 4^0 verstanden werden.

Volummessung. Bestimmungen des Volums werden in Fällen, wo irgendwelche Genauigkeit erforderlich ist, stets auf solche des Gewichts übergeführt, indem man die zu messenden Räume mit einer passenden Flüssigkeit füllt, deren Gewicht bestimmt wird. Als Flüssigkeiten dienen so gut wie ausschließlich Wasser und Quecksilber.

Beide haben ihre Vorzüge und Nachteile. Wasser ist leicht genügend rein zu erhalten, und es kostet keine große Muhe, Hohlräume mit Wasser völlig anzufüllen, da die Benetzung dabei hilfreich ist. Quecksilber ist etwas schwieriger zu reinigen und benetzt die meisten Stoffe nicht¹⁾. Wenn der zu messende Raum scharfe Winkel und Ecken hat, so hindert die starke Oberflächenspannung des Quecksilbers sehr die vollständige Ausfüllung. Dagegen gewahrt das Quecksilber, da es nicht benetzt, die Möglichkeit, bestimmte Flüssigkeitsmengen abzumessen und zu übertragen, wodurch viele Volumbestimmungen erleichtert werden. Endlich ist das Quecksilber unentbehrlich bei der Ausmessung sehr kleiner Räume durch Gewicht, denn da es bei gleichem Volum 13,6mal so schwer ist wie Wasser, so werden die Wägefehler in entsprechendem Maße vermindert.

Bei derartigen Bestimmungen kann man in den seltensten Fällen bei 4^0 und im leeren Raum arbeiten und muß daher die unter gewöhnlichen Umständen gemachten Messungen reduzieren.

Über die Dichte luftfreien Wassers bei verschiedenen Temperaturen gibt die nachstehende Tabelle Auskunft²⁾. Sie bezieht sich auf die durch das Wasserstoffthermometer definierte Temperatur.

¹⁾ Quecksilber benetzt manche Stoffe, u. a. Glas, wenn deren Oberfläche durch Evakuieren oder Erhitzen vollständig von der adsorbierten Gasschicht befreit ist, allerdings erst nach langer Berührung.

²⁾ Thiesen, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt IV, Heft 1, S. 1, 1904. Für lufthaltiges Wasser sind die letzten Dezimalen der Dichte zwischen 0^0 und 13^0 um drei Einheiten, zwischen 14^0 und 17^0 um zwei Einheiten, bei 18^0 und 19^0 um eine Einheit zu verkleinern (resp. die Räumigkeiten um ebensoviel zu vergrößern); von 20^0 aufwärts sind die Unterschiede unmerklich. Marek, Wied. Ann. 44, 172, Chappuis, Ref. Zeitschr. f. Instrum. 31, 165 (1911).

Temp. °	Dichte	Temp. °	Dichte
0	0,999 867	29	0,995 969
1	926	30	672
2	968	31	366
3	992	32	051
4	1,000 000	33	0,994 728
5	0,999 992	34	397
6	968	35	058
7	929	36	0,993 711
8	876	37	356
9	808	38	0,992 993
10	727	39	622
11	632	40	244
12	524	45	0,990 244
13	404	50	0,988 070
14	271	55	8 731
15	126	60	8 237
16	0,998 969	65	0 594
17	800	70	0,977 808
18	621	75	4 886
19	430	80	1 831
20	229	85	0,968 749
21	017	90	5 343
22	0,997 795	95	1 918
23	563	98	0,959 806
24	321	100	8 375
25	069	102	6 926
26	0,996 808		
27	538		
28	258		

Bezeichnet man die Räumigkeit mit r_t , so enthält ein Raum, welcher bei der Temperatur t die Masse von G Gramm Wasser faßt, $r_t \times G \text{ cm}^3$. Will man dagegen ein Volum von $V \text{ cm}^3$ herstellen, so bedarf man dazu $V \times d_t$ Gramm Wasser, wenn mit d_t die Dichte des Wassers bei t^0 bezeichnet wird. Die Masse des Wassers wird durch eine Wagung bestimmt (Kap. 3), wobei das Gewicht auf den luftleeren Raum bezogen werden muß (vgl. S. 79).

Die nachstehende Tabelle enthält die scheinbaren Gewichte (d. h. gewogen mit Messinggewichten in Luft von mittlerer Feuchtigkeit), eines cm^3 destillierten (lufthaltigen) Wassers, sowie die Volumina eines scheinbaren Gramms Wasser bei Zimmertemperaturen.

Wendet man Quecksilber an, so ist es von Wichtigkeit, reines Metall zu benutzen, um aus dem Gewicht das Volum berechnen zu können.

Temp. °	Scheinbares Gewicht eines cm ³ Wasser	Volum eines schein- baren Gramms Wasser
10	0,9986	1,0014
11	85	15
12	84	16
13	83	17
14	82	18
15	81	19
16	79	21
17	77	23
18	76	24
19	74	26
20	72	28
21	70	30
22	67	33
23	65	35
24	63	37
25	60	40

Die Dichte des Quecksilbers (die Masse eines cm³) hat bei 0° den Wert 13,596, die Räumigkeit den Wert 0,07355. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers beträgt zwischen 0° und Zimmertemperatur 0,0001817. Ist daher G das in Luft mit Messinggewichten bestimmte Gewicht des Quecksilbers, welches bei t^0 einen Raum V ausfüllt, so enthält dieser Raum

$$V = 0,07355 (1 + 0,000182 t) G \text{ cm}^3$$

Soll ein Raum von V cm³ hergestellt werden, so sind dazu

$$G = 13,603 (1 - 0,000182 t) V$$

scheinbare Gramme Quecksilber erforderlich.

Reinigung des Quecksilbers. Um die elektropositiveren Metalle: Zink, Blei usw., zu entfernen, schüttelt man das Quecksilber in einem Scheidetrichter mit einer zirka 5 %igen Lösung von Merkuronitrat, der etwas Salpetersäure zugesetzt wird, um die Fällung von basischem Merkuronitrat zu verhindern. Man schüttelt — je nach dem Grade der Verunreinigung — bis zu einer halben Stunde und luftet in der ersten Zeit des Schüttelns von Zeit zu Zeit den Stöpsel. Das so behandelte Quecksilber ist für die meisten Zwecke rein genug. Man schüttelt darauf das Quecksilber wiederholt mit destilliertem Wasser durch und trocknet es mit Fließpapier. Leitungswasser darf zum Abspülen des Quecksilbers nicht benutzt werden, da sich dann eine schwierig zu entfernende Schicht von Kalomel bilden kann. Um derartige festhaftende Schichten mechanisch zu entfernen, sowie um die letzten Reste des Wassers wegzunehmen,

gießt man das Quecksilber durch einen drei- bis vierfachen Fließpapiertrichter, in dessen Spitze einige Locher mit einer Stecknadel gebohrt sind. Besser filtriert man durch weiches Leder, das das untere Ende einer Trichterröhre verschließt¹⁾. Ein anderer sehr bequemer Weg, trockenes Quecksilber zu erhalten, bei welchem es gleichzeitig einer nochmaligen Reinigung unterworfen wird, besteht darin, daß man das vorgereinigte Metall in einem sehr feinen Strahle durch eine 60–100 cm hohe Schicht einer mit Salpetersäure angesäuerten Merkuronitratlösung fließen laßt, die in beistehend gezeichnetem Apparat enthalten ist.

T ist ein zu einer feinen Spitze ausgezogener Trichter, aus welchem das Quecksilber in die Röhre *R* tritt. An diese ist unten ein dickwandiges Rohr von 1–2 mm Weite angeschmolzen und wie die Figur zeigt, gebogen; das Quecksilber sammelt sich im unteren Teile, die Tröpfchen vereinigen sich, und das Metall fließt trocken bei *a* in demselben Maße ab, wie oben neues hinzukommt. Palmaer²⁾ ersetzt den Tropftrichter durch einen eingeriebenen Stopfen mit Langsrillen³⁾. Anstatt der Tropfspitze versieht man den Trichter unten auch mit einem verbreiterten Rande, über den, wie oben angegeben, ein Stück weiches Leder oder Müllergaze gebunden ist, durch welches bei genügender Druckhöhe das Quecksilber in Tröpfchen austritt. Das Leder darf natürlich nicht eintauchen. Die Erhebung von *a* ist so zu bemessen, daß die Quecksilbersäule im weiteren Teil des Rohres mindestens 3 cm hoch steht, nachdem das Ganze mit der Säure gefüllt ist. Die Röhre ist an der Stange eines Stativs befestigt, dessen Bodenplatte mit einem erhöhten Rande versehen wird, um vorbeigelaufenes Quecksilber zusammenzuhalten. Es darf nur bereits vorgereinigtes Metall eingegossen werden.

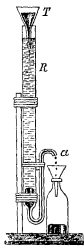


Fig. 100.

Verunreinigung mit Alkalimetall — erkennbar an der Bildung brauner Flecken beim Auftropfen auf Porzellan — wird durch Stehenlassen in flacher Schale unter etwa 20 % Salzsäure bei etwa 50° beseitigt.

Um Quecksilber von Silber und Gold zu reinigen, muß man es destillieren. Hierzu dient zweckmäßig der in Fig. 101 abgebildete einfache Apparat (Hulett). Das zu reinigende Quecksilber wird aus dem Rundkolben *A* in die Vorlage *B* unter möglichst niedrigem Druck

¹⁾ Näheres vgl. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, 10. Aufl. I, S. 428.

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. 28, 259 (1899).

³⁾ Siehe auch Müller-Pouillet I c. S. 429.

(Wasserluftpumpe) destilliert¹⁾. Um die Wärme besser auszunutzen, kann man über das Sand- oder Asbestbad, auf dem *A* steht, ein Becherglas *m* mit abgebrochenem Boden stülpen, das oben mit einer Asbestscheibe bedeckt wird. Durch das mit Schraubenquetschhahn versehene Gummrohr *E* wird in das Rohr *e*, dessen unteres kapillar ausgezogenes Ende in das Quecksilber mündet, ein langsamer Strom trockenen (Chlorcalcium, Watte) Stickstoffs oder Kohlendioxyds eingeleitet. Man normiert die Flammenhöhe so, daß die Kondensationsgrenze etwa bei *b* liegt, und kann dann etwa 200 g Quecksilber pro Stunde destillieren. Beim Destillieren beobachtet man zuweilen im Rohr *b* ein intensives, grünes Aufleuchten, besonders wenn durch stärkeres Erhitzen die Kondensationsgrenze nach unten getrieben wird.

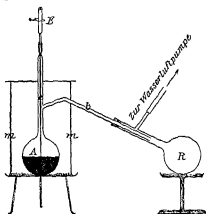


Fig. 101.

Harries²⁾ hat gute Erfolge mit mehrstündigem Durchtreiben von Luft bei 150° erzielt; bei Gegenwart von Zinn soll der Luftstrom mit Chlorwasserstoff beladen sein. Die Schlacke soll zur Gewinnung eingeschlossenen Quecksilbers mit konzentrierter Salzsäure durchgeschüttelt werden. Die Abluft darf wegen der Quecksilberdämpfe nicht direkt in das Zimmer gelangen. Überhaupt muß man beim Arbeiten mit

Quecksilber sehr vorsichtig sein, da schon durch verspritzte Tröpfchen in Bodenfugen langsam eintretende, jedoch bisweilen schwere Vergiftungen verursacht werden können.

Verunreinigte Quecksilberreste sammelt man in einer Flasche mit Merkuronitratlösung, die man von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Da das Merkuronitrat die Neigung hat, Glasstopfen zu verkleben, schmiert man diese mit ein wenig Vaseline ein.

Zum Sammeln von verspritztem Quecksilber dient die in Fig. 102 abgebildete Pipette.

¹⁾ Automatisch arbeitende Destillierapparate wurden von Dorn (für Gasheizung), von Valentiner, Zeitschr. d. Techn. Phys. 2, 260 (1921) und Rohn (elektr. Heizung) angegeben, jene liefert R. Gotze, Leipzig, den letztgenannten Heraeus, Hanau, eine andere ähnliche Einrichtung Leybold in Köln.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 359 u. 541 (1921), vgl. auch die Arbeiten von H. N. Morse, Am. Chem. Journ. 45, 238 (1911).

Andere Hilfsmittel sind die Quecksilberzange, ferner eine an die Vakuumleitung angeschlossene Saugflasche mit angesetztem Schlauch und, besonders zum Herausholen aus Ecken und Fugen, amalgamiertes Kupferblech resp. Draht.

Geräte zur Volumbestimmung¹⁾. Zum Abmessen geringerer Flüssigkeitsmengen bis 100 cm^3 dienen Pipetten. Man benutze nur solche, welche einen mindestens 5 cm langen Schnabel haben (Fig. 103 links) und verwerfe unbedingt die Form mit kurzem Schnabel (Fig. 103 rechts), welche durch die an dem unteren Ende des Körpers außen anhaftenden Flüssigkeitstropfen unkontrollierbare Fehler verursacht. Die oberen Enden der Pipetten läßt man bis zu einer Öffnung von 1–2 mm Weite in der Flamme zusammenfallen.

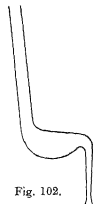


Fig. 102.

Die mit guten Pipetten erreichbare Genauigkeit einer Volummessung beträgt etwa $0,5\text{‰}$ des Pipetteninhalts. Die Genauigkeit der Ablesung weiter zu treiben hat selten Zweck, da dann anderweitige Fehlerquellen, wie Temperaturschwankungen, Volumnachwirkungen des Glases usw., umständliche Korrekturen erfordern, welche den Hauptvorteil der Pipetten — das rasche Arbeiten — illusorisch machen. Da man in engen Röhren den Stand eines Flüssigkeitsmeniskus noch auf 0,5 mm, in weiteren auf zürka 1 mm mit bloßem Auge ablesen kann, so sollte der Hals der Pipette einen solchen Durchmesser haben, daß 0,5 mm resp. 1 mm Änderung der Meniskushöhe einem halben Promille des Pipetteninhaltes entsprechen. Diese Forderung wurde zu folgenden Werten der maximal zulässigen Durchmesser des Pipettenhalses führen: wenn $V = 1\text{ cm}^3$, $d = 1\text{ mm}$; wenn $V = 10\text{ cm}^3$, $d = 3\text{ mm}$; $V = 100\text{ cm}^3$, $d = 8\text{ mm}$.

Pipetten werden fast ausnahmslos auf Ausfluß benutzt, d. h. sie sind so markiert, daß das angegebene Flüssigkeitsvolum austritt, wenn man sie bis zum Striche füllt und auslaufen läßt. Dieses Volum hängt von der nachbleibenden Benetzung ab, und man muß, um möglichst genau zu messen, folgendes beachten. Wenn eine Pipette eine sehr große Ausflußöffnung besitzt, so daß ihr Inhalt schnell abfließt, so ist die nachbleibende Benetzung erheblich und ziemlich veränderlich. Nimmt die Geschwindigkeit des Ausflusses ab, so wird auch die Benetzung geringer, und unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit erreicht die Benetzung ein weiterhin nur

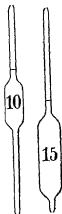


Fig. 103.

¹⁾ Genaue Angaben bei Wagner, Zeitschr physik. Chem 28, 193 (1899).

innerhalb enger Grenzen schwankendes Minimum. Erfahrungsmaßig ist dieses Minimum sicher erreicht, wenn die Zeit des freiwilligen Ausflusses mindestens vierzig Sekunden beträgt. In gewissen Fällen ist diese lange Ausflußdauer eher schädlich als vorteilhaft, dann nämlich, wenn in der Flüssigkeit irgendeine Veränderung erfolgt, also bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Hier begnügt man sich mit größerer Auslaufgeschwindigkeit und arbeitet so unter Umständen genauer.

Man läßt die vom Verfertiger häufig zu weit gelieferte untere Öffnung der Pipette in der Flamme zusammenfallen (wobei gleichzeitig eine erwünschte Verstärkung eintritt), bis diese Ausflußzeit erreicht ist. Dasselbe kann man natürlich auch erreichen, wenn man den Finger an der Halsöffnung nur so wenig luftet, daß die gewünschte Ausflußzeit erreicht ist. Dieses Verfahren ist unerläßlich, wenn die (enghalsige) Pipette die Neigung zeigt, an der Verbindungsstelle von Hals und Hohlraum einen Tropfen entstehen zu lassen. Durch sehr langsames Ausfließenlassen der ersten Flüssigkeitsportion kann man diese Unart unschädlich machen.

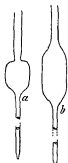


Fig. 104.

Diese Neigung zur Tropfenbildung ist eine regelmäßige Eigenschaft falsch geformter Pipetten, die als billige Ausschußware im Handel nicht selten sind. Der Halsansatz soll nie wie *a* in Fig. 104, sondern wie *b* aussehen.

Ein zweiter Punkt ist die Beendigung des Auslaufens. Läßt man dieses mit frei in der Luft gehaltener Spitze erfolgen, so bleibt schließlich ein Tropfen hängen, dessen Größe von Zufälligkeiten abhängig ist. Der Tropfen wird kleiner, wenn man die Spitze der Pipette beim Auslaufen an die Gefäßwand anlegt; seine Größe hängt dann von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Die genauesten Ergebnisse erhält man, wenn man bei an die Gefäßwand gelegter Spitze auslaufen läßt, dann in die Pipette blast, während die Spitze noch anliegt, und unter Blasen die Spitze abhebt. Das Auslaufen pflegt dann so vollständig zu sein, als es sich in angemessener Zeit nur bewerkstelligen läßt. Anstatt durch Ausblasen mit dem Munde kann der letzte Tropfen sauberer und häufig zweckdienlicher dadurch entfernt werden, daß man den Pipettenkörper mit der Hand erwärmt, während die Halsöffnung mit dem Finger verschlossen ist.

Die Pipetten sind oft nicht mit Rücksicht auf diese Art der Behandlung markiert. Man muß sie daher, bevor man sie in Gebrauch nimmt, mit Wasser auswagen und das gefundene Volum statt des

nominellen in Rechnung bringen. Man kann auch auf andere Weise auslaufen lassen, ohne wesentliche Fehler befürchten zu müssen, und in der Tat sind anderwärts andere Vorschriften in Geltung¹⁾. Wesentlich ist aber unter allen Umständen, die vor der Benutzung unumgängliche Nachprüfung nach dem Verfahren vorzunehmen, das später befolgt werden soll.

Will man die der Aufschrift entsprechende runde Zahl genau haben, so ist es am zweckmäßigsten, Pipetten ohne Strichmarke zu kaufen, und diese selbst anzubringen.

Man beginnt damit, die ungefähre Lage der Strichmarke zu ermitteln, und klebt über und unter derselben etwa in einer Entfernung von 2 cm je ein Streifchen gummiertes Papier rings um den Hals (Fig. 105), wobei man darauf achtet, daß die oberen Ränder der Streifen möglichst senkrecht zur Achse der Pipette sind. Man mißt dann die Volumina der Pipette bis zur oberen und unteren Papiermarke ein- oder einigemal durch Auswägen mit Wasser, indem man die Pipette bis zur Marke füllt und unter Beachtung der obenerwähnten Vorsichtsmaßregeln in ein tarirtes Wägeglaßchen auslaufen läßt. Unter der Annahme, daß der Hals zwischen den beiden Papiermarken praktisch zylindrisch ist, kann man aus den beiden Wägungen den richtigen Ort der Marke finden. So sei bei den Wägungen mit einer 10 cm³-Pipette oben 10,132 g, unten 9,908 g gefunden worden. Die Temperatur des Wassers betrage 19,5°. Das scheinbare Gewicht von 10 cm³ Wasser von 19,5° ist, nach S. 186, 9,973 g. Der Abstand der oberen Ränder beider Papiermarken voneinander wurde durch einen angelegten Millimetermaßstab (oder unter Zuhilfenahme eines Zirkels) zu 46,5 mm ermittelt. Die Marke muß mithin



Fig. 105.

$$\frac{9,973 - 9,908}{10,132 - 9,908} \times 46,5 = 13,5 \text{ mm}$$

oberhalb der unteren Marke oder 33,0 mm unterhalb der oberen liegen. An der berechneten Stelle wird wieder ein Papierring angeklebt, und vor dem definitiven Anbringen des Striches das Volum bis zur richtigen

¹⁾ Die Vorschrift der Normaleichungskommission lautet auf freien Auslauf an der Gefäßwand hinab und Abstreichen (nach 15'') des dann nachlaufenden letzten Tropfens an der benetzten Wand. Pipetten sind eichfähig, wenn sie unter diesen Umständen keine größere Abweichung vom Sollwert als $\frac{5}{\sqrt{V}} \text{ cm}^3$ Promille zeigen. Ist der Fehler kleiner als die Hälfte dieses zulässigen Fehlers, so können sie mit dem Stempel „Richtig“ versehen werden.

Marke durch Auswägen kontrolliert. Ist die Papiermarke richtig angebracht, so erwärmt man den Hals ein wenig, überzieht ihn mit geschmolzenem Wachs und radiert ringsum einen Strich mit einer Messerschneide ein, wobei der obere Rand des mittleren Papierstreifens als Führung dient. Man atzt etwa eine halbe Minute mit (starker) Flußsaure, da bei zu langem Ätzen der Hals an dieser Stelle leicht abbricht.

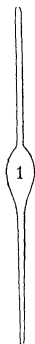


Fig. 106.

Während man für die Pipetten von 5 cm^3 und darüber hinaus die im Handel üblichen Formen gut benutzen kann, sind die 1 und 2 cm^3 -Pipetten für genaue Messungen unbrauchbar. Man kann sich überzeugen, daß man mit Pipetten von diesem Inhalt bei einiger Sorgfalt auf 1 mg Wasser genau messen kann, wenn sie geeignete Form haben. Eine brauchbare Gestalt ist beistehend in natürlicher Größe abgebildet. Der Schnabel der Pipette wird aus demselben Rohr gezogen, welches den Körper bildet, der Hals, der etwa 1 mm weit sein soll, wird angesetzt. Wesentlich ist, den Schnabel schlank, schwach kegelförmig verlaufend, aber nicht zu dünn im Glase zu halten; die Spitze wird durch ganz kurzes Erwärmen in der Flamme etwas eingezogen (wodurch sie sehr an Dauerhaftigkeit gewinnt) und so reguliert, daß der freiwillige Ausfluß des Inhaltes etwa dreiviertel Minute dauert. Bei diesen Pipetten ist die oben angegebene Behandlung mit Ausblasen, während die Spitze die Wand berührt, durchaus notwendig, wenn man genaue Abmessungen erlangen will. Um ein Beispiel zu geben, seien die Gewichte bei aufeinanderfolgenden Messungen mittels einer 1 cm^3 -Pipette mitgeteilt: $0,9985$, $0,9980$, $0,9978$, $0,9987$.

Bei Zimmertemperatur hergestellte Pipetten behalten bei allen im Zimmer vorkommenden Temperaturen praktisch dasselbe Volum: der Einfluß der Ausdehnung des Glases erreicht erst für etwa 40° Temperaturunterschied den Betrag von 1 ‰ des Pipetteninhaltes.

Eine große Unbequemlichkeit an den Pipetten wie den anderen auf Ausfluß geeichten Maßgefäßen ist ihre Neigung, fettig zu werden, wodurch die regelmäßige Benetzung aufhört. Ein sicheres Mittel, solche Pipetten in Ordnung zu bringen, ist nötigenfalls eine erwärmte Lösung von Kalium- oder — der großen Löslichkeit wegen — Natriumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure. Auch warme Natronlauge löst organische Fette leicht auf. Man saugt (Schutzrohr) die Reinigungsflüssigkeiten bis über die Marke auf, läßt nach einiger Zeit durch den Hals ablaufen und spült wiederholt mit destilliertem Wasser nach.

Die meiste Schuld am Fettigwerden trägt die Berührung des Pipettenhalses mit dem Munde. Das Fett stammt häufig auch aus dem destillierten Wasser, welches fetthaltig wird, wenn die Dichtungen der Destillierblase und Dampfrohre, wie gewöhnlich, mit ölgetränkter Pappe bewirkt worden sind. Man soll bei Neuanschaffungen und Reparaturen streng darauf sehen, daß keine fetthaltigen Dichtungen angewendet werden, da man sonst wochenlang sich mit Fetts Spuren im destillierten Wasser zu plagen hat. Bei langem Stehen kann infolge Verseifung das Fett aus dem Wasser verschwinden.

Pipetten bewahrt man am besten mit dem Schnabel nach oben in Standzylindern auf, deren Boden mit Filtrierpapier bedeckt ist. Die in den Pipetten befindlichen Flüssigkeitsreste ziehen sich dann in das Papier, und man hat die Geräte bald trocken. Man soll es sich zur Regel machen, jede Pipette, wenn sie nicht unmittelbar hernach für dieselbe Lösung gebraucht werden soll, sofort nach dem Gebrauch mit Wasser auszuspuhlen und das Spülwasser durch den Hals abfließen zu lassen. Man erspart sich dadurch manche „unerklärliche“ Abweichung beim Experimentieren und kann das Fettigwerden des Halses hintanhalten¹⁾.

Büretten. Zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsvolumen zwischen gegebenen Grenzen dienen geteilte zylindrische Röhren mit Hahn, Büretten. Die Ablesungen an ihnen sind wegen des größeren Querschnittes weniger genau, als die an Pipetten²⁾.

In neuerer Zeit erhält man im Handel Büretten, welche so sorgfältig hergestellt sind, daß ihre Fehler innerhalb einiger Hundertstel cm^3 bleiben, wenn man vor der Ablesung etwa eine halbe Minute wartet. Trotzdem ist es notwendig, jede zu wissenschaftlichen Zwecken benutzte Bürette auf ihre Genauigkeit zu prüfen³⁾. Dies geschieht leicht und schnell mittels folgenden Apparates.

¹⁾ In manchen Fällen — z. B. zum Abmessen heißer, gesättigter Lösungen — ist ein Wärmeschutz wünschenswert. Man kann dann die Pipette mit einem Vakuummantel wie bei Weinholdgefäßen (S. 125) umgeben. Vgl. Chem. Zeitg. 32, 805 (1908).

²⁾ Auf Bestellung werden vom Glasbläser Büretten von 10 cm^3 Inhalt mit Teilung in $0,01 \text{ cm}^3$ angefertigt. Ihre Anwendung ist nur dann von Nutzen, wenn der Hahn sehr präzise arbeitet und die zu untersuchende Reaktion genügend scharf definiert ist.

³⁾ Von dem Normal-Eichungsamt sollen Büretten mit dem Eichstempel versehen werden können, wenn ihr Fehler folgende Beträge nicht überschreitet:

von	0 cm^3	2 cm^3	10 cm^3	30 cm^3	75 cm^3
bis	10 „	10 „	30 „	50 „	100 „
Fehler	0,008 „	0,02 „	0,03 „	0,04 „	0,08 „

An Stelle der Ausflußspitze wird am unteren Ende der Burette die Kalibriervorrichtung *a b* befestigt (Fig. 107), welche wesentlich aus einer Pipette von 1 oder 2 cm³ Inhalt (bequem ist wohl ausschließlich die letztere Größe) zwischen den Marken *a* und *b* mit einem seitlich angesetzten Rohr besteht, und deren Inhalt zwischen den Strichmarken nach S. 198 auf eine runde Zahl gebracht wird. Sehr praktisch ist es, über

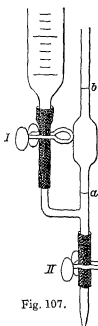


Fig. 107.

und unter *b* einige Teilstriche anzubringen, deren Abstand 1 mm³ entspricht. Man füllt (nach sorgfältiger Entfettung!) die Burette und sämtliche Röhren blasenfrei mit Wasser, stellt dieses in der Burette durch den Quetschhahn *I* auf den Nullstrich, durch den Quetschhahn *II* in der Pipette auf den Strich *a*, und läßt nun durch *I* soviel Wasser eintreten, bis es genau bei *b* steht. Die Ablesung an der Burette wird notiert. Man läßt dann durch *II* genau bis *a* ausfließen, füllt durch *I* wieder bis *b*, notiert die zweite Ablesung an der Burette, und so fort, bis man zum untersten Teilstrich gelangt ist. Die Ablesungen an der Burette geben dann unmittelbar die Stellen, an welchen der Inhalt derselben, vom Nullstrich ab gerechnet, genau die Werte 2, 4, 6, 8 ... cm³ hat, und die Korrektur dieser Stellen besteht in dem Unterschied zwischen dem Nominalwert und dem abgelesenen. So sei beobachtet worden, 0, 1,98, 3,97, 5,99, 8,01, 10,04 usw., die Korrekturen sind dann folgendermaßen: +0,02, +0,03, +0,01, -0,01, -0,04 usw. Man schreibt diese Korrektionsgrößen auf einen schmalen Streifen steifen Papiers, welchen man

beim Gebrauch so neben der Burette befestigt, daß jede Korrektur an der richtigen Stelle steht. Jede abgelesene Zahl an der Burette wird dann mit der zugehörigen Korrektur versehen, ehe man sie aufschreibt. Die zwischenliegenden Werte werden einfach interpoliert. Zur Kontrolle der Kalibrierpipette kann man ferner das insgesamt abgeflossene Wasser wägen.

Auf die gleiche Weise kann man sich natürlich mit Hilfe einer richtigen Kalibrierpipette eine korrektionsfreie Burette herstellen. Man befestigt zu diesem Zweck mittels Gummiringe oder Draht einen in mm

Wenn nicht anders angegeben, wird 30" nach raschem Abfließenlassen abgelesen. Für ein abgelassenes Volumen, das weniger als die Hälfte des Gesamtvolumens beträgt, darf der Fehler die Hälfte des oben angegebenen Betrages nicht überschreiten. Eine Burette, deren Fehler kleiner als die Hälfte der zur Eichfähigkeit zugelassenen sind, kann mit dem Stempel „Richtig“ versehen werden

geteilten Glasstreifen mit der Teilung nach innen an der (ungeteilten) Burette, und bestimmt die Längen, welche den Multipla des Kalibrierpipettenvolumens entsprechen. Nach Maßgabe des S. 40 und 62 Gesagten führt man dann später die Teilung aus.

Für unsere Zwecke dienen fast ausnahmslos Büretten von 20–30 cm³ Inhalt, die in Zehntel geteilt sind; die Hundertstel werden geschätzt. Die besten Ablesungen erhält man an Büretten, welche auf der Rückseite den von Schellbach angegebenen farbigen Streifen tragen. Sie geben bei der Betrachtung in auffallendem Licht das beistehende Bild, und der Punkt *a*, wo der Strich scharf eingeschnürt ist, gestattet eine sehr bequeme und scharfe Ablesung, die außerdem den großen Vorteil hat, daß sie aus optischen Gründen durch die Parallaxe nur wenig beeinflusst wird.

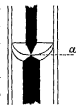


Fig 108.

Büretten aus gewöhnlichem Glase liest man am besten gegen einen Hintergrund von Mattglas oder Pauspapier ab, wo der Meniskus schwarz auf hellem Grunde erscheint. Die Anwendung eines schwarzweißen Schirmes, den man hinter die Burette hält, ist wenig ratsam, da die Lage des schwarzen Meniskus von der des Hintergrundes abhängig ist.

Um die Parallaxe zu vermeiden, merkt man sich einen fernen Gegenstand in der Sehlinie, mit dem man bei der Ablesung den Meniskus zur ungefähren Deckung bringt. Ferner kann man an die Rückwand der Burette ein Stückchen Spiegel legen und so visieren, daß das Spiegelbild des Auges in derselben Höhe ist, wie der Meniskus. Als Ersatz für den „fernen Gegenstand“ kann endlich ein Kartonstreifen dienen, der in dem gleichen Abstand wie die Kubikzentimeterstriche der Burette deutlich sichtbare Marken hat. Der Streifen wird in einiger Entfernung von der Burette in angenahert richtiger Höhe parallel zur Burette an der Wand oder am Bürettenstativ angebracht. Man bringt beim Visieren den Meniskus mit der entsprechenden Stelle des Kartonstreifens zur Deckung. Ein fernerer Mittel zur Vermeidung der Parallaxe, das von dem Normaleichungsamt angenommen ist, besteht in der Verlängerung der Teilstriche, so daß sie mindestens die Hälfte des Umfanges umfassen. Eichfähig sind nur derartige Büretten, es sei denn, daß ein Spiegelstreifen fest mit der Burette verbunden ist.

Bei undurchsichtigen Flüssigkeiten benutzt man nicht den untersten Punkt, sondern den Rand des Meniskus zum Einstellen. Die Einstellung wird bei diesen wesentlich ungenauer.

Bei physiko-chemischen Arbeiten sind fast immer viele Titrations derselben Art anzustellen, deren Ausführung durch eine passende

Aufstellung der Titriervorrichtung sehr erleichtert wird. Eine Flasche von geeigneter Größe trägt am Halse eine Messingfassung (Fig. 109), durch welche die Burette aufrecht erhalten wird. Durch die eine Bohrung des

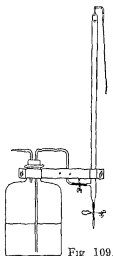


Fig. 109.

doppelt durchbohrten Stopfens geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre, welche mit der Burette, die unterhalb des letzten Teilstiches ein seitliches Ansatzröhrchen trägt, durch Gummischlauch und Quetschhahn verbunden ist. Oben ist die Burette mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen, von dem durch Vermittelung eines kurzen Glasrohres ein schmaler Gummischlauch mit Mundstück herabhängt. Die Burette wird durch Saugen an diesem unter Handhabung des einen Quetschhahns bis zum Nullpunkt gefüllt. (Eine Vorrichtung zur automatischen Nullpunkteinstellung zeigt Fig. 111.) Durch die andere Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens geht eine kurze, rechtwinklig gebogene Kapillare, welche die Verbindung mit der Außenluft herstellt. Die Verdunstung ist so geringfügig, daß sie auch nach Wochen und Monaten nicht meßbar wird, nur muß nach jeder längeren Unterbrechung aus der Burette eine Flüssigkeitsmenge von 5–10 cm³ abgelassen werden, um etwaige Konzentrationsänderungen an der Ausflußöffnung unschädlich zu machen. Beim Nichtgebrauch hält man am besten die Burette bis über den Nullstrich mit der Flüssigkeit angefüllt.

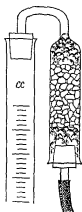


Fig. 110.

Hat man es mit Flüssigkeiten zu tun, welche gegen die Kohlensäure der Luft geschützt werden müssen (Kali, Barytwasser), so wird die Vorratflasche sowie die Burette mit einer Schutzröhre versehen, welche Natronkalk zwischen Wattepfropfen enthält. An der Burette wird zweckmäßig, um die Höhe des Aufbaues zu mindern, die Schutzröhre umgebogen und nach unten geführt (Fig. 110).

Bei Lösungen, wie Jod und Permanganat, welche nicht mit Kautschuk in Berührung kommen dürfen, wendet man Hahnburetten an, und setzt einen Stutzen oberhalb des Nullstriches an. Das Heberrohr kommt in den mittleren Hals und mündet durch einen Stopfen in die Burette; an den Stutzen kommt der Gummischlauch zum Ansaugen der Flüssigkeit. Beim Jod ist es gut, sich durch ein eingeschaltetes, mit groben Stücken Tierkohle gefülltes Rohr zu schützen. Man kann auch, anstatt

an der Bürette zu saugen, in die Vorratsflasche mittels eines Gummiballs blasen. Einen sehr bequemen Aufbau hat die in Fig. 111 abgebildete Fleischersche Bürette. Die Sicherheit beim Titrieren läßt sich sehr erhöhen, wenn man an die Griffe der Glashähne 8–10 cm lange Hebel anbringt, wie in Fig. 111 angedeutet ist.

In manchen Fällen ist für eine einmalige Titration mehr Flüssigkeit erforderlich, als die Bürette faßt. Um das lästige nochmalige Füllen und Ablesen zu umgehen, wendet man alsdann Buretten an, welche oberhalb des Nullstriches den Körper einer Pipette von entsprechendem Inhalt tragen. Am oberen Teil gibt eine Marke *b* einen zweiten Nullpunkt an. Es ist am bequemsten, den oberen Teil 20 cm³ groß zu nehmen, wenn die Bürette 25 cm³ faßt. Je nachdem man in dem Gebiet 0–25 oder in dem Gebiet 20 bis 45 cm³ zu arbeiten hat, füllt man die Bürette bis *a* oder bis *b* an, und kann auf diese Weise ohne erhebliche Vermehrung der Länge den Umfang nahezu verdoppeln¹⁾.

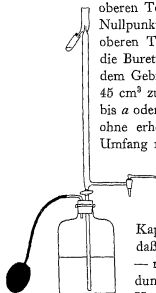


Fig. 111.

Feinere Abmessungen erlauben enge Büretten — etwa 3 mm weit — die dann auf 0,001 cm³ ablesbar sind, noch feinere Büretten aus Kapillarrohr. Es versteht sich von selbst, daß der Hahn sehr präzise arbeiten muß — mit Kapillarspitze — und die Anwendung auf Reaktionen mit sehr scharfem Umschlage beschränkt ist.

Eine Bürette mit Einrichtung für schnellen und langsamen Ausfluß — nach Luther — bietet manche Vorteile²⁾.

Weitgehende Verwendbarkeit und sehr große Genauigkeit besitzt die Wagebürette (Fig. 113), die in allen Fällen zu empfehlen ist, wo es weniger auf Zeitersparnis als auf große Zuverlässigkeit ankommt. Sie wird zur Wagung am Halse mit einem Draht an die Haken der Wagschale gehängt. Der Tropfhahn muß völlig zuverlässig, die Spitze eng und schlank



Fig. 112.



Fig. 113

¹⁾ Büretten von der Form der Bleierschen Gasbüretten leisten noch mehr. Vgl. Geffcken, Zetschr. physik. Chem. 49, 260 (1904).

²⁾ Lieferant R. Götze, Leipzig.

sein. Ihre Genauigkeit kann nur bei sehr scharfen Umschlägen voll ausgenutzt werden; besonders empfiehlt sich ihre Anwendung für kleine Flüssigkeitsmengen, z. B. von hochkonzentrierten Lösungen.

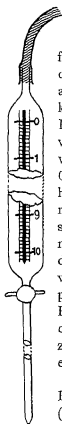


Fig. 114.

Geteilte Pipetten. Für viele Zwecke, namentlich für schnelle Messungen von mäßiger Genauigkeit, dienen geteilte Pipetten, die man kurz als Büretten mit angesetztem schmalen Hals und Schnabel bezeichnen kann. Abgebrochene Büretten können häufig zu ihrer Herstellung verwendet werden. Ein Scheibachstreifen vergrößert die Bequemlichkeit des Ablesens. Besonders von den kleinen 1–2 cm³ großen Meßpipetten, die in 0,01 oder 0,02 cm³ geteilt sind, kann man häufig vorteilhaften Gebrauch machen. Die im Handel befindlichen müssen meist durch erneutes Ausziehen mit einer hinreichend schlanken und schmalen Ausflußspitze versehen werden, da diese nach der üblichen Herstellungsweise viel zu grob und dick für sauberes Arbeiten ist. Auch bedingt das gewöhnlich benutzte, sehr dickwandige Rohr merkliche parallaktische Fehler. Bei häufigem Gebrauch solcher Pipetten wird man daher wohl tun, sich selbst welche durch Auswägen und Teilen einer geeigneten Röhre herzustellen, wobei man zweckentsprechendere Formen einhalten kann.

Wenn der genügend lange Schnabel mit einem Hahn versehen wird, so erhält man Pipetteburetten (Fig. 114), die in mannigfacher Weise verwendet werden können.



Fig. 115



Fig. 116.

Pipetten und Büretten für Lösungen leicht flüchtiger Stoffe. In Fig. 115 ist die sog. Jakowkinsche Pipette¹⁾ abgebildet. Beim Füllen wird die Flüssigkeit bis ins Reservegefäß *A* hineingesogen resp. gedrückt. Zum Entleeren wird der Dreiweghahn *B* geöffnet, wobei die oberen verarmten Schichten im Reservegefäß bleiben. In Fig. 116 ist eine andere Form abgebildet, bei der die Flüssigkeit nur bis zur unteren Marke abgelassen wird, so daß die verarmten Anteile im Reservegefäß *A* verbleiben. Die erste Form wirkt sicherer.

Bei Büretten bilden gut passende Schwimmer (mit ringförmiger Marke) infolge der verringerten Oberfläche und der verlängerten Diffu-

¹⁾ Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 626 (1899).

sionsschicht ein wirksames Mittel die Verflüchtigung zu verlangsamen. Vor dem Ablesen muß die Burette erschüttert werden. Trotzdem ist die Einstellung nicht sehr genau. Sowohl Büretten, wie Pipetten werden besser nicht durch Saugen, sondern durch Drücken (vgl. Fig. 111) gefüllt.

Meßkolben und Zylinder. Der Meßkolben bedient man sich meist bei der Herstellung von Lösungen vorgeschriebenen Volums. Sie fassen bis zu einer kreisförmigen Marke am Halse den angegebenen Inhalt und müssen vor der Anwendung durch Auswagen revidiert werden¹⁾. Gewöhnlich findet man sie genügend genau, d. h. den Fehler kleiner als $0,5^0/_{100}$.

Meßkolben sollen für wissenschaftliche Zwecke niemals auf Ausguß benutzt werden, sondern stets auf Einguß. Soll ein bestimmtes Volum einer gegebenen Flüssigkeit abgemessen werden und ist der Kolben nicht trocken, so spult man ihn zweimal mit der Flüssigkeit vor. Gleiches gilt für Pipetten.

Zylinder dienen für ähnliche Zwecke wie Meßkolben. Wegen der viel unschärferen Ablesung an der breiten Oberfläche sollen sie nicht als eigentliche Meßinstrumente benutzt werden, sondern nur für rohe Bestimmungen, bei denen es auf mehrere Prozent Fehler nicht ankommt.

Dichte oder spezifisches Gewicht. Das Verhältnis zwischen Raum und Masse, welches, je nachdem der erste auf die Einheit der zweiten bezogen wird oder umgekehrt, Räumigkeit oder Dichte bzw. spezifisches Gewicht (richtiger spezifische Masse) genannt wird, erfordert zu seiner Ermittlung die Bestimmung zweier Größen, der Masse und des Volums. Die Bestimmung des Verhältnisses kann auf dreierlei Weise eingerichtet werden: man bestimmt entweder die Masse eines bekannten Volums, oder man bestimmt das Volum einer gegebenen Masse, oder endlich man ermittelt an einem willkürlich gegebenen Objekt sowohl die Masse wie das Volum. Ein weiteres Prinzip der Einteilung ergibt sich aus der Formart des zu messenden Objektes, wonach dieses, je nachdem es fest, flüssig oder gasförmig ist, verschiedene Methoden erfordert. Am leichtesten und genauesten gestaltet sich die Messung an Flüssigkeiten.

¹⁾ Der von dem Normaleichamt zugelassene Fehler beträgt etwa $\frac{1,3}{\sqrt[3]{V} \text{ cm}^3}$

Promille des Sollinhalts bei Einguß, das Doppelte bei Ausguß. Wenn der Fehler weniger als die Hälfte des zulässigen beträgt, kann der Kolben mit dem Stempel „Richtig“ versehen werden. Der maximale Halsdurchmesser in Millimetern beträgt etwa $2 \sqrt[3]{V \text{ cm}^3}$.

Zur raschen approximativen Bestimmung — auf etwa 1% genau — dient das Aräometer¹⁾, ein innen durch Schrot belasteter Schwimmer mit engem, geteiltem Ansatz. Die Zahl der Skala, bis zu welcher das Aräometer freischwebend einsinkt, gibt direkt das spezifische Gewicht an. Von Einfluß sind Temperatur und Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Je nach dem gewünschten Genauigkeitsgrade verwendet man eine „Spindel“ mit großem, grobem Intervalle oder einen Satz aus 5–7 Einzelspindeln.

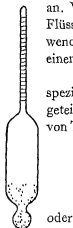


Fig 117

In der Praxis werden Aräometer benutzt, welche nicht nach spezifischem Gewichte, sondern nach technisch üblichen Stufen geteilt sind. Die bekanntesten davon sind die von Baumé und von Twaddell. Ist d die gewöhnliche Dichte, so entspricht diese

$$B = 144,3 \frac{d-1}{d} \text{ Baumégraden,}$$

$$T = \frac{d-1}{0,005} \text{ Twaddellgraden,}$$

$$d = \frac{144,3}{144,3 - B} = 1 + 0,005 T.$$

Hydrostatische Methode. Rasches Arbeiten erlaubt auch ein bekanntes Verfahren, welches auf der Höhenmessung von zwei kommunizierenden Säulen zweier Flüssigkeiten beruht. Die Höhen verhalten sich umgekehrt wie die Dichten, eine von diesen muß also bekannt sein²⁾.

Pyknometer. Ermittelt man das Gewicht einer Flüssigkeit, welche einen Raum von bekannter Größe ausfüllt, so kann man hieraus die gesuchte Größe berechnen. Der bekannte Raum wird im allgemeinen durch den Hohlraum eines Gefäßes gebildet, welches man mit dem Namen Pyknometer zu bezeichnen pflegt. Das einfachste Pyknometer wird durch einen Meßkolben von 20–100 cm³ dargestellt, der einmal leer, dann mit der Flüssigkeit gefüllt, gewogen wird. Durch Engermachen des Halses kann die Genauigkeit gesteigert werden, doch wird das Füllen und Entleeren dann unbequemer, da man sich dazu sehr enger Röhren bedienen muß. Sehr enghalsige Pyknometer füllt man durch abwechselndes Leerpumpen und Verbinden mit dem Flüssigkeitsvorrat. Man verbindet zu diesem Zweck den Pyknometerhals mit einem T-Rohr, dessen mit Hähnen versehene Schenkel einerseits zu der (Wasser-) Luftpumpe, andererseits zu dem Flüssigkeitsbehälter führen.

¹⁾ Näheres bei Domke u. Reimerdes, Handb. d. Aräometrie.

²⁾ Über eine Abänderung dieses Prinzips vgl. Wiedbrauck, Zeitschr. anorg. Chem. 122, 167 (1922).

Wird der (enge) Hals mit einer ausgemessenen Teilung versehen, so kann die Dichte bei verschiedenen Temperaturen mit derselben Füllung bestimmt werden und man hat ein sogenanntes Dilatometer, über das später das Erforderliche gesagt werden soll.

Um den Hohlraum bei einer bestimmten Temperatur mit der Flüssigkeit zu füllen, läßt man das fast bis zur Marke gefüllte Pyknometer in einem Bade von der gewünschten Temperatur. Schüttelt man von Zeit zu Zeit um, so ist Temperaturgleichheit in 10–20 Minuten erreicht.

Das Pyknometer wird nun bis zur Marke aufgefüllt. Vor dem Wägen darf man nicht vergessen, den Stöpsel und die Innenwände des Halses über der Flüssigkeit abzutrocknen.

Leicht zu füllende und sehr genaue Pyknometer erhält man, wenn man Hals und Schnabel einer Pipette in geeignete Form biegt. So ergibt

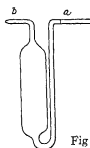


Fig. 118.

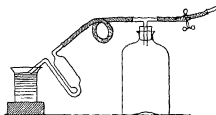


Fig. 119

sich die Ostwaldsche¹⁾ Form des sog. Sprengelschen Pyknometers (Fig. 118). Die Füllung geschieht durch Ansaugen in der Fig. 119 angedeuteten Weise. Den erforderlichen Unterdruck stellt man sich bequem mittels einer etwa litergroßen Flasche her, auf welche ein T-Rohr gesetzt wird; dieses trägt einerseits einen längeren, engen Gummischlauch, der über *b* zu schieben ist, andererseits einen kurzen Gummischlauch nebst Quetschhahn. Ein einmaliges Saugen genügt, um den zur schnellen Füllung mehrerer Pyknometer ausreichenden Unterdruck zu erzeugen.

Das gefüllte Pyknometer wird fast vollständig in ein Bad getaucht und so auf die gewünschte Temperatur gebracht; hierbei stellt man den Meniskus auf die Marke *a* ein. Steht der Meniskus über *a* hinaus, so berührt man die kapillar ausgezogene Spitze von *b* mit Fließpapier (Rißstelle, am sichersten Bodenfläche eines Röllchens), enthält dagegen das Pyknometer zu wenig Flüssigkeit, so berührt man *b* mit einem Tropfen der Flüssigkeit, der an einem Glasstabe hängt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 16, 386 (1877)

Wird das Pyknometer erstens leer, zweitens mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllt, und drittens mit der zu messenden Flüssigkeit bei derselben Temperatur gefüllt gewogen, so hat man unter Berücksichtigung von S. 185 und 186 die erforderlichen Daten um die Dichte der Flüssigkeit zu berechnen, und zwar für die Temperatur, bei der das Pyknometer bis zur Marke eingestellt wurde.

Je nach der angestrebten Genauigkeit macht man die Apparate größer oder kleiner; für sehr exakte Messungen kann man bis zu 30 cm^3 hinauf, für solche von mittlerer Genauigkeit ($\pm 0,0001$) auf 5 cm^3 herabgehen. Einer Vergrößerung der Genauigkeit wird eine Grenze weniger durch die Wägungsfehler als durch die der Temperatur gesetzt¹⁾; könnte man diese vermeiden, so würden Pyknometer von 200 g Inhalt eine Genauigkeit bis $\pm 0,0002 \%$ erreichen lassen, doch würde eine solche schon durch andere Einflüsse illusorisch gemacht werden²⁾.

Die Apparate nach dem Pipettenprinzip haben vor den Fläschchen den großen Vorzug der leichten Füllung, Entleerung und Reinigung. Zu letzterem Zweck spült man nach dem Aussaugen oder Ausblasen der Flüssigkeit (die stets durch den weiteren Arm *a* gehen soll) einmal mit Wasser nach und erwärmt das Pyknometer, während ein schneller Luftstrom durchgesaugt wird, durch stetiges Hin- und Herbewegen hoch über einer Flamme; das Trocknen erfolgt so in wenigen Minuten.

Bei sehr genauen Bestimmungen hat man darauf zu achten, daß das Glas, wenn es durch die Wärme ausgedehnt war, sein ursprüngliches Volum beim Erkalten nicht sofort wieder annimmt³⁾. Da wegen des schnellen Trocknens eine Erwärmung nicht wohl zu umgehen ist, so mache man es sich zur Regel, diese Erwärmung längere Zeit (unter Umständen einige Tage, vgl. das S. 90 Gesagte) vor jedem Gebrauch vorzunehmen. Es ist also prinzipiell jedenfalls sicherer, die Erwärmung zu vermeiden; die Reinigung und Trocknung des Pyknometers kann dann durch folgeweise Anwendung von Wasser, Alkohol und Äther geschehen, und dieser durch einen Luftstrom sehr schnell zum Verdampfen gebracht werden. Jedoch ist hierbei große Vorsicht erforderlich, da nicht

¹⁾ Dies gilt insbesondere von solchen Pyknometerformen, die nicht in einem Thermostaten untergebracht werden können

²⁾ Genauigkeiten auf weniger als $0,001 \%$ erfordern die Berücksichtigung des Luftauftriebes.

³⁾ Im Laufe langerer Zeit verändert jedes Glasgefäß sein Volumen, und zwar tritt meist eine Abnahme ein. Während man bei Pipetten im allgemeinen diesen Effekt vernachlässigen darf, ist das bei genauen Pyknometern nicht mehr erlaubt, da der Fehler die relative Größe von 10^{-5} erreichen kann. Vgl. Schloesser, Chem. Zeitg. 33, 1105 (1909)

frisch destillierter Äther nur zu leicht merkliche Rückstände beim Verdampfen hinterläßt.

Liegt die Versuchstemperatur unter der des Wagezimmers, so muß das Austreten der Flüssigkeit nach Entfernung aus dem Bade verhindert werden. Zu diesem Zwecke kann man die Form (Fig. 120) benutzen. Das Instrument wird von *b* aus mit Hilfe eines angesetzten Hebers *a* gefüllt und kann nach der Einstellung bei *b* und *c* durch die Kappen *e* verschlossen werden. Die Marken liegen bei *d* und sollen einen kleinen Spielraum gewähren, da man nicht wie bei der einfachen Form bequem auf eine bestimmte Linie einstellen kann¹⁾.

Wägung von Glasgefäßen. Glas ist ein Material, welches je nach der vorangegangenen Behandlung merklich verschiedenes Gewicht zeigen kann. Denn es ist an seiner Oberfläche mit einer Schicht adsorbierten Wassers bedeckt, welches einen äußerst geringen Dampfdruck hat, bei höherer Temperatur aber fortgeht; je nachdem man das Glas mit dieser Wasserschicht oder ohne sie wägt, erhält man verschiedene Zahlen.



Fig 120

Man erhält übereinstimmende Wägungen, wenn man das Glas, bevor es auf die Wage gebracht wird, befeuchtet und mit weichen Leintüchern oder Josefpapier (in photographischen Handlungen kauflich) abtrocknet; man bringt es so mit dem Maximum der Wasserschicht zur Wägung. Nur in solchen Fällen, wo diese Behandlung ausgeschlossen ist, soll man von dieser Regel abgehen: natürlich muß man stets, da das Glas meist als Gefäß für einen Stoff dient, dessen Gewicht aus dem Unterschiede des leeren und des gefüllten Gefäßes ermittelt werden soll, beide Wägungen nach gleicher Vorbehandlung des Glases ausführen. Je besser, d. h. je harter und schwerer löslich ein Glas, desto dünner und konstanter ist unter gleichen Umständen die Wasserhaut.

Dichtebestimmung mit der Pipette. Sehr schnelle Bestimmungen, besonders wässriger Lösungen, lassen sich auf 1⁰/₁₀₀ genau mittels einer gewöhnlichen Pipette von 10 cm³ und weniger ausführen, indem man den Pipetteninhalt in ein tariertes Wageglaschen fließen läßt und die Gewichtszunahme bestimmt.

¹⁾ Vgl. auch die ganz ähnliche Form von Riedel, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 245 (1906), ferner Leimbach, Journ. prakt. Chem. (2), 66, 475 (1903), Fajans u. Lemberg, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 95, 300 (1916), Klason u. Norlin, Ref. Chem. Zentralbl. 1906, II, 1481.; J. Freund, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 569 (1909)

Hydrostatische Wage. Das stets gleiche Flüssigkeitsvolumen läßt sich ferner noch durch Eintauchen eines Körpers in die Flüssigkeit zur Wägung bringen, indem man entweder den Tauchkörper an der Wage befestigt und seinen Gewichtsverlust in der Flüssigkeit bestimmt, oder die Flüssigkeit auf der Wage ins Gleichgewicht bringt und ihre Gewichtszunahme nach dem Einsenken des Tauchkörpers ermittelt. Letztere Methode ist aus mehrfachen Gründen weniger zweckmäßig und daher auch weniger gebräuchlich; sie wird in der Tat nur in Ausnahmefällen Anwendung finden.

Indes ist auch das erste Verfahren im allgemeinen weder genauer, noch bequemer als das mit dem Sprengelschen Pyknometer und hat insbesondere den Nachteil, daß alle Strömungsbewegungen während der Wägung Fehler bedingen würden, deren Betrag sich nicht abschätzen läßt, da die Temperatur der Flüssigkeit schwer mit Genauigkeit gleichförmig zu machen ist. Unter besonders günstigen Bedingungen kann aber das Verfahren sehr genau sein¹⁾.

In einer besonderen Form ist indessen die Methode für annähernde Bestimmungen (auf drei geltende Ziffern) von F. Mohr sehr bequem gestaltet worden. Teilt man nämlich den Arm der benutzten Wage in zehn gleiche Teile und stellt sich Reitergewichte her, deren Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Senkkörpers (eines ganz kurzen Thermometers, das an einem platinieren²⁾ und, wenn lange nicht gebraucht, mit einer Spur Alkohol befeuchteten, dünnen Platindrahte hängt) in Wasser resp. einem Zehntel und einem Hundertstel des Gewichtsverlustes gleich sind, so kann man das spezifische Gewicht durch unmittelbare Ablesung bestimmen³⁾.

Damit die Wage im Wasser im Gleichgewicht ist, muß man ein Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Schwimmers in Wasser an den Haken hängen, welcher den Schwimmer trägt. Ein zweites gleiches Gewicht in der Gestalt eines Reiters kann auf dem Wagebalken so lange verschoben werden, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Dies gilt für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind; bei leichteren Flüssigkeiten wird das erste Gewicht vom Haken entfernt.

Um die Stellung des Reiters genauer zu bestimmen, ist der Wagebalken durch Einkerbungen in zehn gleiche Teile geteilt, und der Reiter

¹⁾ Siehe darüber Kohlrausch, Wied. Ann. 56, 185 (1895).

²⁾ Siehe „Elektrische Leitfähigkeit“

³⁾ Die von Westphal konstruierte Form der Mohrschen Wage hat nur zwei Achsen und befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Schwimmer in der Luft hängt.

wird in die Kerbe gehängt, welche seiner wahren Stellung nach der Seite der Mittelachse zunächst liegt. Alsdann wird mit einem Reiter von zehnfach geringerem Gewicht ähnlich verfahren, der Hundertstelreiter pflegt zwischen zwei angrenzenden Abteilungen des Wagebalkens eben nur einen kleinen Unterschied erkennen zu lassen, so daß man seine Stellung nur auf eine ganze Abteilung bestimmen kann. Schreibt man die von der Mittelachse aus gezählten Nummern der Einkerbungen, in denen die Reiter hängen, folgeweise als Dezimalen für den ganzen, den Zehntel- und den Hundertstelreiter auf, indem man, je nachdem das erste Gewicht im Haken hängt oder nicht, mit 1 oder 0 beginnt, so hat man das gesuchte spezifische Gewicht der Flüssigkeit, wie sich leicht aus dem Hebelsatz ergibt.

Eine recht zweckmäßige Änderung hat die Mohrsche Wage durch Reimann erfahren, welcher zwischen den Wagebalken und den Schwimmkörper eine Wagschale einschaltete und den Schwimmkörper genau 1 cm^3 oder 10 cm^3 groß machte. Dies gelingt, indem man ihn etwa zu groß anfertigt, und einen zu diesem Zweck vorgesehenen massiven Glasansatz so lange abschleift, bis das am Gewichtsverlust von genau 1, resp. 10 g erkennbare richtige Volum vorhanden ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß man gewöhnliche Gewichtssätze benutzen kann, indem das aufgelegte Gewicht unmittelbar nach Anbringung des Dezimalkommas das spezifische Gewicht ergibt. Die Wage ist auch zweiaxsig, die Teilung des Balkens fällt fort.

Eine Anwendung dieses Prinzips für geschmolzene Salze hat E. Brunner¹⁾ gemacht.

Der versenkte Schwimmer. Zu dem eben erwähnten Verfahren in nächster Beziehung steht eine ungemein empfindliche Methode, zwar nicht das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen, wohl aber, wenn es (durch Verdünnen oder dgl.) veränderlich ist, einen bestimmten Wert desselben zu erkennen.

Schwebt in einer Flüssigkeit völlig untergetaucht ein Körper von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, den man am besten in der Gestalt einer hohlen Glaskugel mit angesetztem Schwanz aus massivem Glase herstellt, so genügen sehr kleine Unterschiede der Dichte, um ein Auf- und Absteigen zu bewerkstelligen.

Um von der Genauigkeit des Verfahrens eine Vorstellung zu geben, sei erwähnt, daß bei 18° eine Temperaturänderung von $0,03^\circ$ mit einem Schwimmer von $2\text{--}3\text{ cm}^3$ bereits einen sehr deutlichen Unterschied gibt. Dies entspricht etwa 5 Einheiten der sechsten Dezimale, und man

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 38, 350 (1904).

wird bei entsprechender Sorgfalt bis auf 1 oder 2 Einheiten gelangen können¹⁾.

Stellt man sich ganze Sätze solcher Körper her, welche nach einer möglichst gleichteiligen Skala variieren, so wird sich das spezifische Gewicht sehr genau und rasch interpolieren lassen, da ein Teil der Kugeln schnell untersinkt, ein anderer oben schwimmt, eine aber an jeder Stelle der Flüssigkeit stehen bleibt oder sich nur langsam bewegt²⁾.

Eine spezielle Anwendung dieses Prinzips für schwere Flüssigkeiten (2,24—3,55) bildet der Glaswürfelsatz von Linck³⁾.

Feste Körper. Die Messung von Volumen aus der Gestalt fester Körper ist nur in seltenen Fällen ausführbar, nämlich nur dann, wenn die Gestalt geometrisch hinlänglich genau definiert ist und eine genügende Messung der erforderlichen Größen gestattet. Dies wird bei Kugeln, Zylindern, Kegeln und prismatisch geformten Körpern zutreffen. Die erforderlichen Messungen kommen dann auf Längenbestimmungen heraus, über welche das Notige oben (Kap. 2) mitgeteilt worden ist. Als einfachste, allerdings wenig genaue Methode bei unregelmäßig gestalteten, festen Körpern ist die unmittelbare Messung des Volums in einem geteilten Gefäß anzuführen. Man bringt in ein solches, z. B. ein unten zugeschmolzenes Bruchstück einer verunglückten Burette, zunächst eine Flüssigkeit; liest ihren Stand ab, bringt den festen Körper hinein, wobei man sorgfältig die Luftblasen entfernt, und liest den neuen Stand ab; der Unterschied gibt das gesuchte Volum.

Die Genauigkeit der Methode ergibt sich daraus, daß man unter solchen Umständen auf $0,02 \text{ cm}^3$ wird ablesen können; beträgt also das verdrängte Volum 1 cm^3 , so ist die Bestimmung auf 2 Prozent genau; der prozentische Fehler ist ferner umgekehrt proportional dem verdrängten Volum (Nachtrag).

Statt das verdrängte Flüssigkeitsvolum zu messen, kann man es wägen. Man wägt den Stoff trocken in einem Flaschenpyknometer, füllt bis zur Marke mit einer nicht losenden Flüssigkeit von bekannter Dichte auf und wägt wieder. Ist das Gewicht des leeren Pyknometers und sein Inhalt bekannt, so ergibt eine leichte Rechnung das Volum des festen Stoffes. Die absolute Genauigkeit hängt von der Genauigkeit ab, mit welcher auf die Marke eingestellt werden kann, die prozentische ist auch bei diesem Verfahren umgekehrt proportional dem Volum des festen

¹⁾ Für Differenzbestimmungen an Lösungen hat G. Mie diese Methode noch verfeinert (Boltzmann — Festschr. S. 326, 1904).

²⁾ Vgl. Hein, Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 385 (1914).

³⁾ Zentralbl. f. Mineral. 1912, S. 508.

Korpers. Der wesentliche Vorzug gegenüber dem vorigen Verfahren besteht darin, daß man durch Auspumpen oder Auskochen etwaige Luftblasen sehr vollständig entfernen kann¹⁾.

Ist das Volum größerer Stücke des festen Stoffes zu messen, so bedient man sich des in Fig. 121 abgebildeten Pyknometers. Wenn der Hals nicht zu dünn im Glase ist, so ist bei sauber hergestellten Schleifflächen und nicht allzu zylindrischem Stopfen das Volum bis zur Mündung der Durchbohrung auf etwa $\pm 0,001 \text{ cm}^3$ definiert.

Als Flüssigkeit ist Wasser nicht zweckmäßig, da es schlecht benetzt und viele Stoffe löst; man kann in solchen Fällen manchmal eine gesättigte Lösung des Stoffes anwenden. In den meisten Fällen werden flüchtige Kohlenwasserstoffe, Benzol oder wohlfeiler technisches Toluol, auch nicht zu leicht flüchtiger Petroleumather dienen können, welche gut benetzen und sich von den untersuchten Stoffen später leicht durch Abdunsten entfernen lassen.

Viel besser ist die indirekte Volumbestimmung des verdrängten Wassers nach dem archimedischen Prinzip aus dem Gewichtsverlust des eingetauchten Körpers (vgl. auch oben S. 204).

Diese hydrostatische Methode läßt sich sowohl auf einzelne Stücke, die nicht zerkleinert werden sollen (wie z. B. Kristalle), wie auch auf kleine Brockchen und Pulver anwenden. Im ersten Falle wird das Objekt zunächst in der Luft gewogen, sodann mittels eines feinen Platindrahtes, den man nach Lummer und Kurlbaum galvanisch platiert²⁾ und ausgluht (Kohlrausch), im Wasser hangend wieder gewogen. Für die zweite Operation wird am besten die Wage zunächst in das Gleichgewicht gebracht, nachdem der Platindraht am Haken derselben befestigt und so tief in das Wasser getaucht ist, wie dies später der Fall sein soll; man eliminiert auf diese Weise am sichersten den durch den Einfluß der kapillaren Anziehung bedingten Fehler.



Fig. 121.

¹⁾ Über Luft- und Wasserkondensation auf Pulvern vgl. Turner, Phil. Trans 133, 523 (1833); Marignac, Oeuvr I, 95; Stas, Oeuvr. I, 477; Guye u. Zachariades, C. r 149, 1122 (1900); Guye u. Moles, Journ. chim. phys 15, 300 (1917); Scott, Proc. Chem. Soc 25, 286 (1909); Richards u. Baxter, Journ. Am. Chem. Soc. 32, 507 (1910). Vgl. auch Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl.

²⁾ Siehe weiter unten bei „Elektrische Leitfähigkeit“. Noch leichter gleitet der Draht durch die Wasseroberfläche, wenn er mit ein wenig Amylacetat oder einer ähnlichen Flüssigkeit von kleiner Oberflächenspannung und geringer Wasserlöslichkeit befeuchtet ist.

Die Wägungen unter diesen Umständen pflegen weniger genau auszufallen, als wenn die Wage frei schwingen kann; der mögliche Fehler ist auf etwa 1 mg zu schätzen. Danach kann man leicht die Genauigkeit ermessen, welche für das Endergebnis zu erwarten ist: der mögliche Fehler beträgt etwa 0,001 cm³; der prozentische Fehler ist also dem Volum des eingetauchten Stückes umgekehrt proportional.

Hat man es mit kleinen Brocken oder mit Pulver zu tun, so tariert man unter Wasser ein an einem Platindraht hängendes, passendes Gefäß, am zweckmäßigsten einen kleinen Platintiegel, bringt den Körper hinein, und wiederholt die Wägung unter Wasser. In diesem Falle ist es zweckmäßiger, das Gewicht des Körpers hernach zu bestimmen, indem man den Tiegel nebst seinem Inhalt aus dem Wasser nimmt, das Wasser durch Abgießen und Verdunsten entfernt, und die erforderlichen Wägungen ausführt.

Bei der Anwendung von Brocken und Pulvern ist besondere Rücksicht auf die Entfernung anhaftender Luftblaschen zu nehmen. Verträgt es die Substanz, so ist Auskochen ein gutes Mittel; ist die hohe Temperatur gefährlich, so erreicht man dasselbe durch Auskochen unter vermindertem Druck oder durch Verdrängen der Luft mittels eines Dampfes, der dann seinerseits durch Evakuieren leichter entfernt werden kann als die Luft. So hat Berkeley¹⁾ für Salze mit gutem Erfolge Tetrachlormethan angewendet.

Mit besonderer Sorgfalt hat man bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Stoffe auf die gute Definition der untersuchten Objekte zu achten. In den meisten Fällen handelt es sich um kristallisierte Stoffe, Naturprodukte oder künstliche. Nun pflegen Kristalle bei ihrer Bildung fast ausnahmslos Mutterlauge einzuschließen, Hohlräume entstehen zu lassen usw., so daß die Beschaffung gut definierten, d. h. hinreichend einheitlichen Materials sehr erhebliche Schwierigkeiten macht. Auf die groben, die übrigen Unsicherheiten meist weit übersteigenden Fehler, welche hierdurch bedingt werden, hat Retgers²⁾ besonders energisch hingewiesen; in der Tat zeigt ein Blick auf die von F. W. Clarke³⁾ mit großer Geduld und Vollständigkeit gesammelten Daten, wie unglaublich groß die Unterschiede selbst bei gewöhnlichen, leicht „rein“ zu erhaltenden Salzen sind; Unterschiede von 3–5 % sind nicht selten, und sind fast völlig auf die schlechte Beschaffenheit des Versuchsmaterials zurückzuführen.

¹⁾ Beibl. 31, 395 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 289 (1889).

³⁾ Constants of Nature I, 1888.

Volumeter. Das Volumeter dient zur Ermittlung der durch ein Objekt von unbekanntem Volumen verdrängten Menge eines Gases, gewöhnlich Luft. Es bietet die Vorteile sehr bequemer und rascher Arbeitsweise, und erlaubt, wenn es für Anwendung variabler Gasdrücke eingerichtet ist, die Ausführung mehrerer unabhängiger Wiederholungen der Messungen unter je einem anderen Drucke, so daß durch Ziehung des Mittelwertes die Genauigkeit vergrößert werden kann. Sein Hauptnachteil ist die Möglichkeit der Gaskondensation auf festen, besonders auf porösen Versuchsobjekten, die zu große Dichte vortäuschen kann¹⁾. Über seine Konstruktion und Handhabung vgl. Kohlrausch, Prakt. Physik; Müller-Pouillet, Physik; Frick-Lehmann, Physikalische Technik.

Methode des Schwebens. Für unsere Zwecke ist keine Methode der Dichtebestimmung bei festen Körpern geeigneter, als die zuerst von Davy angegebene „Methode des Schwebens“. Diese beruht darauf, daß man durch Vermischung zweier Flüssigkeiten, von denen die eine leichter, die andere schwerer ist als der zu untersuchende Stoff, eine Flüssigkeit von gleicher Dichte herstellt, wie der feste Stoff, was man am Schwebenbleiben des letzteren in der Flüssigkeit erkennt. Die Dichte der Flüssigkeit wird dann nach den besprochenen Methoden am einfachsten mittels der Pipette bestimmt.

Leider ist das sonst vorzügliche Verfahren nicht allgemein anwendbar, weil es an Flüssigkeiten von genügend hohem spezifischen Gewicht fehlt²⁾. Am geeignetsten hat sich bisher Methylenjodid (von V. Goldschmidt vorgeschlagen) erwiesen, dessen spezifisches Gewicht 3,3 ist³⁾, durch Verdünnen mit Benzol, zweckmäßiger Toluol oder Xylol, kann man es bis auf 0,9 vermindern. Stoffe, welche von diesen Flüssigkeiten angegriffen oder aufgelöst werden, wie namentlich organische Verbindungen, können in wässrigen Lösungen von Kaliumquecksilberjodid oder Baryumquecksilberjodid (bis $d = 3,5$) untersucht werden. Da

¹⁾ Vgl. Anm 1, S. 207.

²⁾ Körper von großem spezifischen Gewicht können durch eine Glaslammer zum Schweben gebracht werden. Sommerfeldt, Zentralbl. f. Mineral. 1910, 482. — Über Vorsichtsmaßregeln vgl. Retgers, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 189 (1889).

³⁾ Bihliger und bestandiger, aber weniger dicht ist Acetylentetrabromid. Muthmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 176 (1899). Über Flüssigkeitskombination bis $d = 3,7$ siehe Retgers, daselbst 11, 328 (1883), ferner Kahlbaum, Roth u. Siedler, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 29, 209 (1902); Merwin, Am. Journ. of Sc. 32, 425 (1911), und besonders Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl. S. 368, bis $d = 5,3$.

solche Stoffe meist kein hohes spezifisches Gewicht haben, so wird man hier kaum jemals an die Grenze der Möglichkeit des Verfahrens gelangen.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, daß man in einem passenden Gefäß (einem kleinen Stöpselzylinder) den zu untersuchenden Stoff in Gestalt eines gröblichen Pulvers mit einem passend erscheinenden Gemisch von Methylenjodid und Toluol übergießt und, je nachdem das Pulver auf dem Boden liegen bleibt oder oben schwimmt, erstere oder letztere Flüssigkeit zufügt, zuerst in größeren Gaben, zuletzt tropfenweise, bis das Schweben erreicht ist. Bei der ungemeinen Feinheit dieser Reaktion erreicht man das absolute Schweben meist nicht, da schon die langsamen Temperaturänderungen, welche die Flüssigkeit im allgemeinen erfährt, eine Umkehrung der Bewegung bewirken. Man begnügt sich also mit sehr langsamen Bewegungen auf- oder abwärts, oder nimmt als Endreaktion die Erscheinung, daß einige wenige Partikel sinken, während die meisten langsam aufsteigen.

Diese Temperaturänderungen kann man übrigens benutzen, um kleine Dichteänderungen des Mediums zu bewirken, wodurch, wenn dessen Ausdehnungskoeffizient von dem des festen Stoffes genügend stark abweicht, der gleiche Effekt erzielt werden kann, wie durch Änderung der Zusammensetzung¹⁾.

Retgers hat (a. a. O.) die Einzelheiten dieses Verfahrens mit großer Ausführlichkeit erörtert, und insbesondere dargelegt, daß fast ausnahmslos angenommen werden darf, daß die schwersten Teilchen, die zuletzt zum Aufsteigen kommen, die reinsten sind. Denn die gewöhnlichen Fehler der Kristalle, Mutterlaugeneinschlüsse und Höhlungen, bedingen, da die Mutterlauge fast stets leichter ist als die Kristallsubstanz, eine Verminderung des spezifischen Gewichts; Ursachen zu einer Vermehrung desselben lassen sich dagegen nicht absehen. Man wird daher auf die zuerst aufsteigenden Teilchen keine Rücksicht nehmen, sondern sich an die schwersten halten.

Gase. Allgemeines über das spezifische Gewicht und Volum derselben. Der Begriff der Dichte oder des spezifischen Gewichts wird bei Gasen²⁾ teilweise anders definiert als bei festen und flüssigen Stoffen. Zunächst wird als absolute Dichte eine Größe bezeichnet, welche der früheren Definition entspricht: sie ist die Masse des in der Volumeinheit enthaltenen Gases, wobei erstere in Grammen, letztere in Kubikzentimetern auszudrücken ist. Da aber das Volum der Gase mit Druck und

¹⁾ Vgl. Riesenfeld, Ber. Chem. Ges. 38, 4072 (1905).

²⁾ Ostwald, Grundriß der allgem. Chem. 8. Aufl. S. 26ff

Temperatur sich stark ändert, so muß weiterhin ein Normalzustand definiert werden, in welchem das Gas gemessen werden soll. Als Normaltemperatur gilt 0°C , die Temperatur des schmelzenden Eises. Als Normaldruck gilt der Druck von 76 cm Quecksilber (von 0° , in Meereshöhe und unter 45° geogr. Breite), welcher aber schlecht definiert ist¹⁾; theoretisch bei weitem vorzuziehen ist der Druck von 1000000 Dynen pro Quadratcentimeter, welcher sehr angenähert 75 cm Quecksilber beträgt²⁾.

Unter normalen Umständen (bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck) wiegt 1 cm³ Luft 0,001293 g, 1 cm³ Sauerstoff wiegt 0,0014278 g und 1 cm³ eines beliebigen Gases, dessen Molargewicht M ist, wiegt³⁾

$$\frac{M}{32} \times 0,0014278 = 0,00044619 \frac{M}{2}.$$

Man bedarf dieser Zahlen, wenn man aus dem gemessenen Volum eines bekannten Gases das Gewicht zu bestimmen hat; es wird zunächst, gemäß der Gleichung

$$p_0 v_0 = \frac{pv}{1 + 0,003662 t} \quad v_0 = \frac{pv}{76 (1 + 0,003662 t)},$$

das auf 0° und 76 cm Druck reduzierte Volum v_0 des bei dem Druck p (in cm Quecksilber) und der Temperatur $t^{\circ}\text{C}$ gemessenen Gases, welches das Volum v in ccm ablesen ließ, berechnet, und der erhaltene Wert mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

Neben dieser absoluten Dichte wird noch eine andere Gas- und Dampfdichte benutzt, welche als das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume des fraglichen Gases und von atmosphärischer Luft (beide bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen) definiert wird. Dieses Verhältnis ist wegen des übereinstimmenden Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur unabhängig von dem (gemeinsamen) Wert der letzteren, und dient daher sehr zweckmäßig zum Ausdruck für das Verhältnis zwischen Raum und Masse.

An Stelle der Luft kann jedes andere Gas benutzt werden. Für chemische Zwecke dient ein imaginäres Gas, welches zweieinunddreißigmal so leicht wie Sauerstoff ist. Da die relativen Gasdichten sich verhalten,

¹⁾ Da das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm Querschnitt mit der geographischen Breite und der Meereshöhe des Ortes veränderlich ist, so ist bei sehr genauen Messungen darauf Rücksicht zu nehmen. Vgl. Ostwald, Lehrb. d. Allg. Chem. I, 185.

²⁾ Vgl. Kap. 7.

³⁾ Vgl. darüber D. Berthelot, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 621 (1904).

wie die Molargewichte, so ist es offenbar am einfachsten, sie numerisch gleich den Molargewichten zu machen; das Molargewicht des Sauerstoffs aber ist 32. Von diesem imaginären Gase würde 1 cm³ unter normalen Umständen 0,00044619 g wiegen. Ist daher das Gewicht eines Gases gleich g , und sein reduziertes Volum gleich v_0 , so ist das Molargewicht M

$$M = \frac{g}{0,00044619 v_0} = 22412 \frac{g}{v_0}.$$

Das Volum von 32 g Sauerstoff im Idealzustande ist 22412 cm³. Den gleichen Raum nimmt ein Gramm-Molargewicht oder ein Mol jedes idealen Gases bei 0° und 76 cm Druck ein. Bei der Temperatur t und dem Druck p ist dieses gemeinsame Molarmolum

$$= 22412 \frac{(1 + 0,003662 t) 76}{p} \text{ cm}^3.$$

Bestimmung der Gasdichte. Die Dichte eines bei Zimmertemperatur noch vollkommen gasförmigen Stoffes wird meistens derart bestimmt, daß man die Masse eines bekannten Volums durch Wägung ermittelt. Zur Herstellung bestimmter Volumina dienen Glaskölbchen, die mit kleinen, aber gut schließenden Hähnen versehen sind. Ihr Inhalt (inkl. Hahnstopfendurchbohrung!) wird durch Auswagen mit Wasser oder Quecksilber (Füllung durch Auspumpen nach S. 200) bestimmt; der Inhalt kann bei Messungen von mittlerer Genauigkeit ($\pm 2\%$) unter Umständen nur 3–10 cm³ groß gewählt werden.

Man wägt das Kölbchen erstens in möglichst luftleerem Zustand, zweitens mit dem fraglichen Gas gefüllt. Die Differenz ergibt das Gewicht des Gases. Durch Division mit dem Voluminhalt erhält man die Dichte. Waren Druck und Temperatur des Gases im Moment, wo der Hahn abgedreht wurde, bekannt, so liegen alle Daten vor, um die Dichte im Normalzustand zu berechnen. Um die Unterschiede des Atmosphärenauftriebes bei den einzelnen Wägungen zu eliminieren, dient als Hauptgegengewicht ein zugeschmolzenes Kölbchen, dessen Gesamtvolum möglichst gleich dem Gesamtvolum des Meßkölbchens ist.

Zum Evakuieren verwendet man eine Hochvakuumpumpe (vgl. S. 218), erwärmt dabei das Kölbchen und läßt es mindestens einige Stunden an der Pumpe, da die letzten Luftreste sehr langsam weggehen.

Bei der Wägung des luftleeren Kolbens kann Änderung des Volumens durch äußeren Überdruck und infolge davon Auftriebsänderung eintreten. Bei sehr leichten Gasen (Wasserstoff) kann der dadurch

verursachte Fehler 1 % betragen¹⁾. Über Verwendung einer Mikrowage für solche Bestimmungen vgl. Aston²⁾.

Umgekehrt kann ein Glashohlkörper nach dem Auftriebsprinzip (vgl. S. 205) als Schwimmer in dem Gase zur Dichtebestimmung dienen. Ein solches Gasbaroskop eignet sich gut zur Ermittlung von Dichteänderungen. In der Technik gebräuchlich ist die nach diesem Prinzip arbeitende Gaswage von Lux, ein sehr fein arbeitendes, ganz aus Glas gebautes Instrument hat Gray³⁾ angegeben.

Bisweilen soll ein Raum, in dem sich dauernd Gas entwickelt, zwecks Messung dieser Menge unter konstantem Druck erhalten werden. Hierfür eignet sich eine Manostatenanordnung nach Brönsted und Pedersen⁴⁾ (Fig. 122).

Der Hauptraum ist an das Rohr *B* angeschlossen, von dem eine Leitung zur Gasbürette *E* führt. Parallel dazu liegt der Regulierungsmechanismus *C*. Sobald durch Überdruck in *C* rechts der elektrische Kontakt betätigt wird, beginnt bei *J* eine Pumpe zu saugen, bis der Kontakt wieder unterbrochen ist. Die Höhe des konstanten Druckes ist durch die Lage des Kontaktes in *C*, event. unter Hinzunahme eines bei *N* wirkenden Unter- oder Überdruckes, einzustellen.

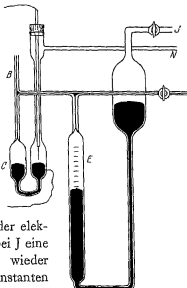


Fig. 122.

Arbeiten mit Gasen. Luftströme. Einen beliebig lange dauernden Strom atmosphärischer Luft zum Trocknen, für Dampfdruckbestimmungen u. dgl. erzeugt man durch elektrolytisch entwickeltes Knallgas

¹⁾ Über Einzelheiten siehe Rayleigh, Proc. Royal Soc. 55, 340 (1890) u. Morley, Zeitschr. phys. Chem. 20, 68, 242, 417 (1896); Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen 1905, Perman u. Davies, Proc. Roy. Soc. A, 78 (1906); Guye, Mém. Soc. Phys. Genève 35, 547 (1908); Scheuer, Journ. chim. Phys. 8, 289, (1910) und die Atomgewichtsuntersuchungen an Gasen von R. Wh. Gray, Ph. A. Guye, E. Moles u. a.; letztere im Journ. Chim. Phys.; vgl. Zitate im II. Berichte der Deutschen Atomgewichtskommission, 1922.

²⁾ Proc. Roy. Soc. A. 89, 439 (1914).

³⁾ Ref. Zeitschr. f. Instr.-K. 27, 59 (1907); vgl. auch Jaquerod u. Tourpajan, C. r. 151, 666 (1910); Taylor, Phys. Rev. 10, 653 (1917).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 108, 189 (1924).

(vgl. Kap. 18) oder auch, doch weniger bequem, durch den beistehend abgebildeten kleinen Apparat (Fig. 123, Kekulé). Durch das enge Glasrohr *B* wird Wasser zugeführt, so daß es in einzelnen Tropfen herabfällt; an das untere Ende der Pumpe *A* ist ein möglichst langes, enges Fallrohr *F* gesetzt, in welchem die Wassertropfen herabgleiten, wobei sie ihr mehrfaches Volum Luft mitnehmen. Soll der Apparat lange Zeit ununterbrochen und gleichförmig wirken, so muß *B* mit einem Überlaufrohr *U* verbunden werden, in welchem eine

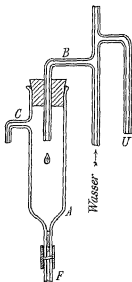


Fig. 123.

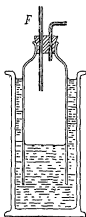


Fig. 124.



Fig. 125.

konstante Druckhöhe erhalten wird. Bei *C* erhält man eine Saugwirkung. Je geringer der Unterdruck ist, der beansprucht wird, um so mehr Luft schafft die Pumpe; sie ist daher nur für geringe Saugwirkungen anzuwenden.

Will man sich derselben Pumpe zum Erzeugen von Druckluft (mit geringem Überdruck) bedienen, so laßt man sie bei *C* offen, und führt das Fallrohr *F* in ein Gefäß wie Fig. 124 oder Fig. 125. In diesem scheiden sich Luft und Wasser, welche durch *F* zugeführt werden, erstere wird im Gefäße gesammelt, letzteres läuft über den Rand des Zylinders, oder durch das Rohr ab.

Handelt es sich um die Erzeugung größerer Druckunterschiede, so benutzt man die mit der Wasserleitung zu verbindenden Wasserluftpumpen, die aus Glas oder Messing gefertigt in den Handel kommen. Jene sind wegen ihrer Durchsichtigkeit und Wohlfeilheit vorzuziehen; ihre Zerbrechlichkeit kommt wenig in Betracht. Sie werden in sehr verschiedenen Formen hergestellt; im Leipziger Laboratorium haben sich die Formen von Wetzels und von Hanff und Buest gut bewährt. Die

einzelnen Exemplare sind oft recht verschieden in der Wirkung, man sucht sich mit Hilfe eines Manometers aus einem Vorrat das beste aus. Der erreichbare Saugunterdruck ist 10–20 mm Hg.

Die Wasserluftpumpen werden mit Hilfe von Druckschlauch (Gummischlauch mit Einlagen oder auch Hülle von Leinwand), den man mit besponnenem Kupferdraht festbindet, an dem Wasserhahn befestigt.



Fig. 126.

Zum Schutze gegen Eintritt von Wasser in die Apparate beim etwaigen Versagen der Pumpe oder versehentlichem Abstellen des Wassers schaltet man in die Leitung ein Rückschlagventil ein. Im Handel sind verschiedene Formen erhältlich, doch ist es auch leicht selbst herzustellen, z. B. nach Form Fig. 126¹⁾, deren Wirkung ohne Beschreibung klar ist. Das Eintrittsrohr ist innen mit Kautschukschlauch versehen.

Setzt man das untere Ende der Wasserluftpumpe in eine am Boden tubulierte Flasche von 2 l oder mehr, an deren Tubus der Ausfluß des Wassers durch einen Hahn geregelt werden kann, so erhält man ein ziemlich wirksames Gebläse (Fig. 127). Man regelt den Ausflußhahn so, daß bei der Tätigkeit die Flasche etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllt bleibt. Ebenso kann man die Fig. 124 und 125 skizzierten Apparate verwenden, nur muß man die Dimensionen der Apparate in vertikaler Richtung vergrößern und das Abflußrohr in Fig. 125 sehr weit wählen. Der Druck, der zum Betreiben eines mittleren Gebläses erforderlich ist, beträgt, beiläufig gesagt, zirka 30 cm Wasser.

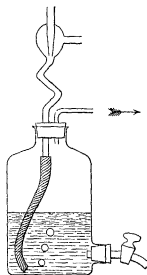


Fig. 127.

Zur vorübergehenden Herstellung größerer Drucke (bis 5 Atmosphären) dienen zweckmäßig Fahrradpumpen, mit deren Hilfe Luft in Champagnerflaschen komprimiert wird (Beckmann). Für noch höhere Drucke benutzt man die auf 100 Atmosphären komprimierte Luft, welche in Stahlflaschen käuflich ist.

Druckregelung. Handelt es sich darum, den Druck eines Luftstromes konstant zu erhalten, so zweigt man von der Hauptleitung eine Nebenleitung zum Regulator ab. Dieser besteht, wenn es sich um Überdruck

¹⁾ Vgl. auch E. v. Bahr, Physikal. Zeitschr. 14, 908 (1913).

handelt, einfach aus einer Glasröhre, welche in einen mit Wasser gefüllten, oben offenen Standzylinder eingesenkt ist (Fig. 128). Der Überdruck wird durch die Tiefe h der Röhrenmündung unter der Wasseroberfläche bestimmt, indem jeder Überschuß an Gas durch das Rohr entweicht. Ist dagegen ein Unterdruck konstant zu halten, so benutzt man eine Mariottesche Flasche (Fig. 129), welche an die Leitung geschaltet ist. Wirkt die Pumpe zu stark, so tritt Luft durch die beider-

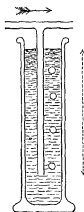


Fig. 128

seits offene Röhre ein und es erhält sich der konstante Unterdruck. Damit derartige Regulatoren ihren Zweck erfüllen, macht man die Röhren ziemlich weit und regelt den Strom so, daß eine langsame Folge von Blasen auftritt¹⁾.

Für Luft kann man ganz allgemein h die Manostaten (S. 253) anwenden.

Zur Druckregulierung können häufig auch Vorrichtungen dienen, die nach demselben Prinzip eingerichtet sind, wie die Thermoregulatoren für Gasheizung. Durch den Überdruck wird ein bewegliches Glied betätigt, welches den Austritt des Gases um so mehr hemmt, je größer der Überdruck



Fig. 129.

ist. Hierzu dient eine kleine schwimmende Glocke, auf welcher ein Kegel befestigt ist, der in die Ausflußöffnung tritt; im oberen Teil der Glocke ist eine Öffnung für den Durchtritt des Gases angebracht. Je größer der Druck im Innern der Glocke ist, um so weiter tritt der Kegel in die Ausflußöffnung ein und hemmt entsprechend den Gasstrom. Man erhält solche Regulatoren²⁾, welche zur Regulierung von Leuchtgasströmen dienen, in den Handlungen für Gas- und Wasserleitungsanlagen; sie sind gewöhnlich auf eine bestimmte Zahl von Litern pro Stunde geeicht und lassen sich nicht auf beliebige Mengen einstellen. Sehr brauchbar, weil einstellbar, ist der Regulator von Moitessier³⁾.

Nach gleichem Prinzip sind ähnliche „trockene“ Regulatoren eingerichtet, welche statt der schwimmenden Glocke elastische Membranen enthalten, auf welche ein wechselnder Druck durch Gewichte oder Federn ausgeübt wird. Derartige Apparate sind gleichfalls insbesondere für

¹⁾ Vgl. dazu auch S. 215 zu Fig. 127f.

²⁾ Über einen derartigen, mit einfachen Mitteln herzustellenden Regulator siehe Pringsheim, Wied. Ann. 45, 437 (1892).

³⁾ Vgl. auch Stansfield, D. Mech.-Zeitg. 1911, S. 193.; Collins, Zeitschr. f. Instr.-K. 32, 305 (1912).

Leuchtgas in Anwendung und in den entsprechenden Handlungen vor-
rätig. Im Leipziger Laboratorium hat sich der Gasdruckregulator von
Elster gut bewährt.

Eine Anzahl verschiedener Gase, wie Kohlendioxyd, Schwefel-
dioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickoxydul, Ammoniak, Chlor erhält
man gegenwärtig in komprimiertem, resp. verflüssigtem Zustande im
Handel. Sie werden in metallenen (meist stählernen) Zylindern aufbewahrt und

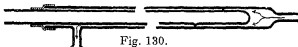


Fig. 130.

versendet. Beim Gebrauch muß der sehr starke Druck, unter dem sie
stehen, entsprechend reduziert werden; die dazu erforderlichen Hähne
und Reduzierventile werden von den Händlern gleichfalls geliefert.
Siehe auch Kap. 11.

Die Regelung von Gasstromen von geringerem Druck wird mit
Hähnen bewirkt, die man in beliebiger Gestalt anwenden kann; am
bequemsten sind Schraubenquetschhähne, wie sie in allen Apparaten-
handlungen käuflich sind. Es ist im allgemeinen nicht ganz leicht, eine
einigermaßen feine Regulierung mit einem solchen Hahn auszuführen,
da gerade in der entscheidenden Stellung sehr geringe
Bewegungen des Hahnes große Änderungen des Wider-
standes bewirken. Viel leichter gelingt die Regulierung,
wenn man zwei Hähne hintereinander in die Leitung
schaltet; der erste wird dazu benutzt, zuerst eine an-
nähernde Einstellung zu bewirken, und der zweite ge-
stattet dann mit viel größerer Leichtigkeit, die endgül-
tige Feineinstellung zu erreichen. Für Dauerversuche sind
Glaskapillaren das beste Mittel, um einen Gasstrom
konstant zu erhalten. Eine sehr feine Einstellung wird
durch die Fig. 130 skizzierte Anordnung erreicht. In
dem Gaszuleitungsrohr bewegt sich, zentriert durch
einige Siegellack- oder Glaswarzen, ein etwas engeres,
zugeschmolzenes Glasrohr. Das Gas passiert den Hohlzylinder, dessen
Länge durch Einschieben oder Ausziehen verändert werden kann. Hand-
licher und noch feiner regulierbar ist eine Schraube mit Mutter (Fig. 131),
deren Gänge ein wenig abgedreht sind, so daß zwischen Schraube und
Mutter ein spiralförmiger Kanal übrigbleibt. Sehr saubere Einstellung
erlaubt das Kegellventil nach le Rossignol¹⁾.

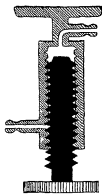


Fig. 131.

¹⁾ Chem Zeitung 32, 870 (1908), zu beziehen von Desaga, Heidelberg, und
von Mechanikermeister Lütge, Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst. f. physikal. Chemie.

Um die Geschwindigkeit von Gasströmen zu messen, aus der man auch die gestromten Mengen berechnen kann, bedient man sich der S. 182 besprochenen Strömungsmanometer, für größere Mengen einer mit Zählwerk versehenen Gasuhr, ferner eines Capomessers (s. oben) oder eines Rotamessers (der Deutschen Rotawerke in Aachen). Dieser besteht

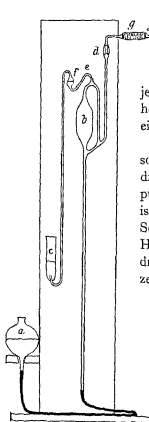


Fig. 132.



Fig. 133.

aus einer vertikalen, mit Skala versehenen Glasrohre, in welche das Gas unten eintritt, um es oben zu verlassen. Auf diesem Wege hebt es einen leichten, kegelförmigen Schwimmer je nach der Geschwindigkeit mehr oder weniger hoch. Die Teilung des Rohrs ist auf Volumina eingestellt und je nach der Gasart verschieden.

Luftpumpen. Zum Evakuieren von Gefäßen, sowie zum Sammeln und Transportieren von Gasen dient vielfach die Töplersche Quecksilberluftpumpe¹⁾, von der eine Form in Fig. 132 abgebildet ist. Sie wird durch abwechselndes Heben und Senken des Quecksilberbehälters *a* betrieben. Beim Heben wird das in *b* vorhandene Gas durch *c* verdrängt; beim Senken wird *b* evakuiert und gleichzeitig mit dem auszupumpenden Raum verbunden. Der Inhalt von *b* soll nicht unter 100 cm³ sein. An Stelle des barometertlangen Π -Rohres der ursprünglichen Konstruktion kann das Glasventil *d* dienen, wodurch die Höhe des Apparates wesentlich verringert wird. Das Ventil erfordert jedoch einige Vorsicht bei den ersten Hüben, da es bei zu plötzlichem Steigen des Quecksilbers zertrümmert werden

kann. Wenn der zu evakuierende Raum einigermaßen ausgepumpt ist, so steigt das Quecksilber überhaupt nicht mehr bis zum Ventil, wenn dieses etwa 15–20 cm höher als *e* angebracht ist. Das Ventil soll nicht konisch, sondern rund eingeschliffen sein, wie Fig. 133 zeigt. Die Krümmung bei *e* ist wesentlich (Reimerdes), da hierdurch die Gefahr des Zertrümmerns durch hinaufgeschleudertes Quecksilber sehr verringert wird. Die kleine

¹⁾ Über Ölpumpen älterer Form vgl. Frick-Lehmann, Physik. Techn. Bd. I, 3. Ferner Gaede, Physik.-Zeitg 14, 1238 (1913 u. Berbl. 38, 1031 (1914).

Erweiterung f dient zum Sammeln der letzten Reste des Gases, welches durch c erst dann verdrängt wird, wenn es sich genügend angehäuft hat.

Eine Gefahr des Überlaufens in c ist bei rechtzeitigem Senken des Reservoirs a nicht vorhanden, da beim Senken Quecksilber aus c zurücksteigen muß. Beim Heben ist a etwas geneigt zu halten, damit sich keine Wirbel bilden, die Luft nach b mitreißen könnten. In den letzten Stadien des Auspumpens muß man, nach dem Senken von a , den Raum b zunehmend länger mit dem auszupumpenden Gefäß in Verbindung lassen, da die sehr kleinen Druckunterschiede sich nur langsam ausgleichen. Ein Maß für den im Apparate noch herrschenden Druck gibt die Größe der Gasblasen in c beim Heben von a .

Pauli¹⁾ empfiehlt, das Abschlußventil d (Fig. 132) tiefer zu legen, so daß es in die Höhe des Ballonansatzes am Pumpensteigrohr kommt, weil dann einmal beim Heben des Quecksilbers die sonst eintretende Kompression im Raume zwischen d und der darunterliegenden Verzweigungsstelle, zweitens aber die Gefahr des Zerbrechens infolge Schleuderns von Quecksilber wegfällt, da der Luftübertritt aus dem Rezipienten nach b in diesem Falle in mehreren Perioden erfolgt²⁾.

Um das Eindringen von Wasserdampf in die Pumpe zu verhindern, müssen die Gase durch, nicht über Phosphorpentoxyd geleitet werden. Dieses befindet sich zwischen Glaswolle eingeschlossen im Rohre g , welches einerseits an die Pumpe, andererseits an den Dreiweghahn h angeblasen oder besser mittels eines Schliffes angesetzt ist. Es ist ratsam, das Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrom umzusublimieren³⁾.

Weit mehr als solche Pumpen mit Handbetrieb leisten die automatischen, welche nach sehr verschiedenen Prinzipien konstruiert sind.

So haben Steele³⁾, Pamfil⁴⁾ und Stock⁵⁾ automatisch arbeitende Töplerpumpen angegeben, ferner ist die rotierende Gaedescpe Pumpe⁶⁾ vielfach gebräuchlich gewesen, die gegenüber neueren Instrumenten freilich den Nachteil hat, sehr viel Quecksilber zu brauchen. Äußerst

¹⁾ Instr.-K. 26, 251 (1906), vgl. auch Ralph de Lury, Physik. Rev. 25, 495 (1907).

²⁾ Über modifizierte Formen der Toeplerpumpe vgl. A. v. Antropoff, Chem.-Zeitg. 1910, Nr. 111.

³⁾ Phil. Mag. (6) 19, 863 (1910).

⁴⁾ Journ. Chim. Phys. 11, 801 (1913).

⁵⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 35 (1917).

⁶⁾ Phys. Zeitschr. 6, 758 (1905). Auf andere Formen von Kaufmann, Zeitschr. f. Instr.-K. 25, 129 (1905); v. Reden, Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 2, 64 (1907) sei hier nur verwiesen.

leistungsfähig ist die Quecksilberdampfpumpe, die von Gaede¹⁾ angegeben, von Langmuir²⁾, Crawford³⁾, Volmer⁴⁾ und anderen weiter ausgearbeitet worden ist. Ein mehr oder minder breiter Strom von Quecksilberdampf wird erzeugt, in welchen das zu entfernende Gas eintritt. Durch die kombinierte Wirkung von Diffusion und „Mitreißen“, wobei die äußere Reibung der Gase eine wichtige Rolle spielt, wird das Gas in einen Vorvakuumraum mitgeführt, aus welchem es dann durch eine Vorpumpe entfernt wird, während das Quecksilber sich kondensiert und in den Heizraum zurückkehrt. Das Vorvakuum kann durch Öl- (Töpler, Sprengel u. a.) Pumpen erzeugt werden, die neuesten Formen der Dampfpumpe, welche jetzt auch aus Quarz und Stahl gefertigt wird, bestehen sogar aus Serienaggregaten, die selbst das Vorvakuum aufrecht erhalten. Da diesen zwar sorgfältig zu behandelnden, aber äußerst rasch und weitgehend wirkenden Instrumenten vom Lieferanten Bedienungsvorschriften beigelegt werden, so kann Eingehen auf Einzelheiten hier unterbleiben. Man kann mit diesen Pumpen unter 10^{-6} mm Hg kommen⁵⁾. Charakteristisch für ihre Verwendbarkeit sind außer dem erreichbaren Vakuum die Sauggeschwindigkeit und die nötige Höhe des Vorvakuums.

Ein Vorteil dieser Instrumente gegenüber der Töplerpumpe und der rotierenden Gaedeschen Quecksilberpumpe ist ihr geringer Quecksilberbedarf sowie die Tatsache, daß sie jeden Dampf mitnehmen, doch sind sie teuer. Für geringere Ansprüche an Fördergeschwindigkeit und Vakuumhöhe empfiehlt sich deshalb die Verwendung der weit billigeren Quecksilbertropfpumpe in der automatisch arbeitenden Konstruktion von Boltwood⁶⁾, die man sich selbst im Laboratorium bauen kann⁷⁾.

¹⁾ Ann. d. Phys. (4), **46**, 357 (1915) u. Zeitschr. f. Techn. Phys. **4**, 365, 1923.

²⁾ Phys. Rev. **8**, 48 (1916).

³⁾ Phys. Rev. **10**, 557 (1917).

⁴⁾ Zusammenfassende Darstellungen bei Gehrts, Zeitschr. f. techn. Physik **1**, 68 (1920, Naturw.); Volmer, Ber. Chem. Ges. **52**, 804 (1919), und Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 149 (1921). — Im Handel werden die Pumpen von verschiedenen Firmen geliefert. — Leybold in Köln (Gaede), Hanff u. Buest, Berlin (Volmer), Siemens u. Halske, Berlin, Pfeiffer in Wetzlar.

⁵⁾ Vergleichende Angaben bei Eblert, Zeitschr. f. Phys. **19**, 206 (1923), sowie Gehrts l. c., Stintzing, Zeitschr. f. Techn. Physik **3**, 369 (1922); Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 71, 1923; Scheel u. Heuse, Zeitschr. f. Instr.-K. **29**, 46 (1909).

⁶⁾ Vgl. Am. Chem. Journ. **19**, 76 (1897); vgl. auch Krafft, Ber. Chem. Ges. **28**, 2583 (1895) und **29**, 1322 (1896), ferner Woodrow, Physik. Zeitschr. **15**, 868 (1914).

⁷⁾ Sie ist auch im Handel zu haben. Die obenstehende Form wird von Götze in Leipzig geliefert. Eine andere Form wurde von Beutell, Chem.-Zeitg. **34**, 1342 (1910) angegeben; die älteste ist wohl die bekannte Sprengelpumpe

Der Rezipient liegt rechts, die Wasserstrahlvorpumpe oben links. Man sperrt zunächst den Rezipienten durch einen Hahn ab und saugt das Quecksilber in das obere Reservoir, wobei die Hahne der Tropfröhren und des links unten angesetzten Lufteintrittsrohres geschlossen bleiben. Dann öffnet man den Rezipientenhahn und evakuiert auf

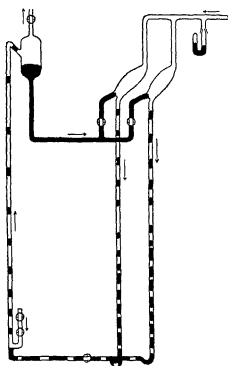


Fig. 134

Wasserstrahlvakuum; sodann werden die Tropfhahne vorsichtig so weit geöffnet, daß etwa pro Sekunde ein Tropfen fällt, bald darauf läßt man durch die Lufteintrittshähne sehr langsam Luft in das Heberohr treten.

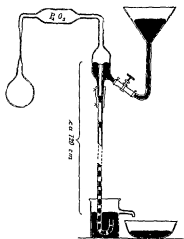


Fig. 135.

Wesentlich ist die richtige Form der Tropfenabfallstelle. Der Fall muß senkrecht in das Fallrohr dicht am oberen Ende erfolgen, der Tropfen darf nicht zu kurz sein (etwa 4 mm lang). Die Fallrohre sollen 3–4 mm weit sein. Wasserdampf, Fettdampf und Stoffe, welche Quecksilber angreifen, dürfen nicht in die Pumpe eintreten. Der Quecksilberbedarf beläuft sich auf etwa 20 cm³, die Fördergeschwindigkeit hängt von der Zahl der Fallröhren ab und ist etwa gleich der der handbetriebenen Töplerpumpe, das erreichbare Vakuum beträgt 10⁻⁴ bis 10⁻⁵ mm.

Noch einfacher ist die Tropfpumpe nach Fig. 135, welche keiner Erläuterung bedarf. Sie braucht relativ viel Quecksilber.

Man kann diese und andere Pumpen leicht für automatischen Betrieb umwandeln, wenn man sie mit der originell und einfach konstruierten

Prytzschen Schlauchpumpe kombiniert. Da dieses Instrument auch als Zirkulationspumpe nützlich verwendet werden kann, sei sein Prinzip kurz besprochen.

Um einen Zylinder ist ein Kautschukschlauch in etwas mehr als einmaliger Windung geschlungen. Die Enden sind dann durch die Wand nach innen geführt und setzen sich zum Entnahme- und Aufnahmegefäß in beliebiger Weise fort. Wenn man nun über den Schlauch eine Rolle unter passendem Druck führt, so treibt diese den Inhalt vor sich her. Kommt die Rolle nahe an das eine der Schlauchenden, so faßt sie vorher schon den Anfang der Windung und übernimmt so den Transport einer neuen Flüssigkeitsmasse, ohne daß die vorher beförderte zurücktreten kann; so ermöglicht sich kontinuierlicher Betrieb ohne Ventile. Man kann natürlich durch Rückwärtsbewegung der Rolle die Stromrichtung in einfachster Weise umkehren. Es läßt sich in jedem Falle sofort sehen, in welcher Weise das Instrument an die übrige Apparatur anzuschließen ist¹⁾.

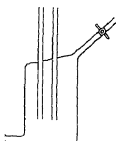


Fig. 136.

Häufig soll das abgepumpte Gas gesammelt werden. Die Töplerpumpe (Fig. 132) und die Tropfpumpe (Fig. 135) erlauben dies in sehr einfacher Weise dadurch zu tun, daß über die Austrittsöffnung unterhalb des Quecksilbers ein Rohr ge-

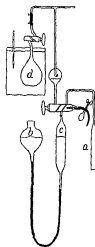


Fig. 137.

stellt wird, welches zu einem Aufbewahrungsgefäße (s. u.) führt²⁾. Die Boltwoodpumpe (Fig. 134) wird für solche Fälle mit einer kleinen Änderung versehen. Man läßt die Fallrohre (Fig. 134) unter Quecksilber in der Art der Fig. 136 in ein sie gemeinsam umgebendes, nicht unnötig weites Rohr münden, aus welchem vom unteren Ansatz das Quecksilber weiter fließt, während das Gas sich darüber sammelt und durch das Hahnrohr entnommen werden kann. Reste, die während des Pumpens in diesem Gefäße verbleiben, sind nachher leicht durch Überdruck im quecksilbergefüllten Fallrohre auszutreiben³⁾. Vorrichtungen nach dem gleichen Prinzip können natürlich auch an den

¹⁾ Beschrieben ist das Instrument von Prytz in der Zeitschr. f. Instr.-K. 25, 195 (1906); hergestellt wird es von R. Fieß in Berlin-Steglitz.

²⁾ Vgl. auch Stock l. c.

³⁾ Sollen abgepumpte Gase gesammelt werden, so ist natürlich stets erst die Pumpe selbst völlig zu evakuieren, ehe man den Rezipienten öffnet.

Quecksilberdampfpumpen am oberen Ende des Kondensationsgefäßes angebracht werden.

Eine geeignete Sammelvorrichtung, welche bei Töplerpumpen direkt aufgesetzt wird, zeigt Fig. 137. Bei der eben beschriebenen Anordnung der Boltwoodpumpe läßt man das weite Rohr *a* weg.

Der Trichter *a* wird über die Mündung des Zuleitungsrohres (Fig. 132) gestülpt und vollständig mit Quecksilber gefüllt, wozu der mit Quetschhahn versehene Gummischlauch dient. Das aus *b* (Fig. 132) herausgedruckte Gas sammelt sich im Trichter und kann durch Senken des Reservoirs *b* bei passender Hahnstellung in das Rohr *c* übergeführt werden, von wo es durch Heben von *b* bei geeigneter Hahnstellung in den gewünschten Raum gebracht werden kann. Fig. 137 zeigt die Verbindung, wie sie bei der Überführung in ein Kölbchen *d* für Dichtebestimmungen erforderlich ist¹⁾.

Evakuieren durch Abkühlen ist ein außerordentlich wirksames Verfahren. Bei leicht kondensierbaren Stoffen genügt es, das Hilfsrohr *B* (Fig. 138), solange es mit dem Rezipienten *A* in Verbindung steht, in ein Kältebad (Ätherkohlendioxyd, besser noch flüssige Luft) einzusenken. Um Luft zu entfernen, füllt man nach Dewar *B* mit kleinen Stücken von Kohle (Kokosnußkohle, Blutkohle. Eine besonders wirksame Kohle liefert die Deutsche Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt a. M.) und kühlt *B* so stark als möglich. Zuletzt schmilzt man *B* ab. Die Kohle kann nach Entfernung des Gases durch Erwärmung immer wieder benutzt werden²⁾.

Glashähne und Schliffe. Bei Glashähnen sichert eine schräge Bohrung eher Luftdichtigkeit als eine gerade. Als gutes Schmiermittel für Hähne kann ein Gemenge von geschmolzenem Kautschuk, Vaseline und Paraffin (7 : 3 : 1 bis 16 : 8 : 1 Teile) oder von 2 Teilen Wollfett (Lanolin) mit 1 Teil weißem Wachs dienen³⁾. Geschmierte Schliffe müssen beim

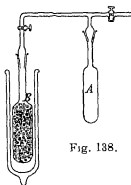


Fig. 138.

¹⁾ Über eine andere Form vgl. Keyes, Ref. Chem. Zentralbl. 1010, I, 860

²⁾ Ausführungsformen bei Wohl u. Losanitsch, Ber. Chem. Ges. 38, 4149 (1906); E. Erdmann, ebenda 39, 192 (1906); J. Dewar, Ref. Zeitschr. f. Instr.-K. 24, 364 (1901). Nach Soddy ist unter Umständen die Absorption von Gasen durch erhitztes Calcium (700°–800°) verwendbar. Proc. Roy. Soc. A 78, 429 (1906); Ref. Zeitschr. f. Instr.-K. 27, 203 (1907).

³⁾ Als fettfreies Schmiermittel ist eine Lösung von geschmolzenem Zucker in Glycerin vorgeschlagen worden (Tyreer, J. Chem. Soc. 99, 1633). Fett, welches

Aufeinanderreiben vollständig durchsichtig erscheinen, andernfalls wurde entweder zu viel Schmiermittel aufgetragen oder die Reibflächen müssen nachgeschliffen werden¹⁾.

Die Dichtigkeit der Glashähne leidet unter der Benutzung. Die Enden der Bohrung reiben Rillen in das Schmiermittel oder in das Glas,

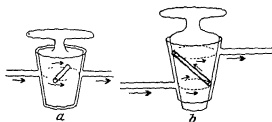


Fig. 139

und so kommt eine Kommunikation zustande, die durch schräge Bohrung wohlerschwert, aber nicht verhindert werden kann. (Vgl. Fig. 139a und b.)

Ein Hahn, der selbst ohne Schmiermittel vakuumdicht schließen kann,

ist der von Thiele und Eckardt²⁾. Wie aus Fig. 140 ersichtlich ist, wird bei ihm jede unerwünschte Kommunikation durch Quecksilber unterbrochen. Er kann nur in horizontaler Lage benutzt werden.

Zur beweglichen Verbindung von Hahn und Kuken dienen kleine Spiralfedern oder Gummiringe³⁾.

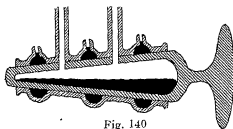


Fig. 140

Diese Verbindung wird gewöhnlich an den hochgebogenen Hahngreifenden befestigt, dann tritt aber bei der Drehung eine seitliche Zugkomponente auf, welche den Hahn zurückzudrehen strebt.

Vorzuziehen ist die Anordnung Fig. 164, Kap. 9, bei welcher der Hahn zentral belastet wird und sich unter einer Kappe dreht.

von Chlor oder Brom angegriffen werden könnte, ist vor dem Gebrauche mit diesen Stoffen in gelinder Wärme zu behandeln. Für höhere Temperaturen ist das — leider nicht leicht erhältliche — Perchlornaphtalin „Perna“ brauchbar. Ein anderes gutes Schmiermittel gewinnt man nach Wourzel (J. Chim. Phys. 11, 31 [1913]) durch mehrstündiges Behandeln eines Gemisches Stearin-Paraffin 3:2 mit Chlor (und dann NOCl) bei 150° und nachfolgendes Erhitzen im Vakuum.

¹⁾ Über Quecksilberverschlüsse, sog. Ventiltröhren, siehe Wied. Ann. 12, 430 und 14, 453; Thiele u. Eckardt, Drud. Ann. 6, 429 (1901).

²⁾ Drud. Ann. 6, 429 (1901); auch Chattock, Phil. Mag. (6) 11, 379 (1906); Bodenstein, Zeitschr. f. Elektroch. 24, 187 (1918) und Ber. d. Ch. Ges. 51, 1640 (1918), hat an den Enden des Kukens gasdurchströmte Kammern angebracht, welche die Luft abschließen.

³⁾ Sie sind nur nötig bei Überdruck von innen.

Neuerdings erhält man Hähne, deren Küken aus Jenaer Glas oder Porzellan (Kahlbaum) besteht. Sie lassen sich besser einschleifen und, wenn festgebacken, durch Erwärmen leichter öffnen¹⁾. Auch ganz aus Quarz gefertigte Hähne, die erhitzt werden können, sind käuflich²⁾.

Hähne nach Fig. 141 sind für solche Fälle empfohlen worden³⁾, wo innen Überdruck herrscht. Die unter dem Küken angebrachte kleine Kammer kann vor Beginn des Versuches mit Gas von mehr als Atmosphärendruck gefüllt werden, so daß nachher das Küken stets fest eingepreßt ist und dem Luftdrucke nicht nachgibt. Diese Konstruktion wird aber nur dann brauchbar sein, wenn die bei Fig. 139 besprochene Gefahr der Ringleitung ausgeschlossen werden kann.

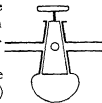


Fig 141.

Oft ist es wünschenswert, bei Dreiweghähnen die Leitungen 1, 2, 3 in beliebiger Weise (1, 2; 2, 3; 1, 3) verbinden zu können, ohne daß dabei die dritte Leitung passiert wird. Gewöhnliche Dreiweghähne erlauben das nicht; man kann es erreichen mit einer Anordnung nach Fig. 215, S. 291.

Ersatz für Glashähne⁴⁾ kann in vielen Fällen der von Prytz⁵⁾ vorgeschlagene Röhrenabschluß durch poröse Platten bieten.

Weiterhin eignet sich dafür das Quecksilberdoppelventil (vgl. auch Fig. 133) nach Fig. 142, in welchem zwei oben eingeschlifene Glaskörper auf Quecksilber nach Belieben durch Über- oder Unterdruck

¹⁾ Nach Bergius, Zetschr. f. physik. Chem. 72, 303 (1910) sind Hähne aus zwei Glassorten verschiedener Härte ohne Schmiermittel dicht und backen nicht fest.

²⁾ Zu beziehen von den Deutschen Thon- und Steinzeugwerken, Charlottenburg. Vgl. Askenasy, Zetschr. f. Elektrochem. 21, 165 (1915).

³⁾ Randall u. v. Bichovsky, Journ. Am. Chem. Soc. 37, 137 (1915); Ref. Zetschr. f. Mech. u. Optik, 1917, S. 52. Wie gewöhnlich eingeschlifene Küken sind für diese Anordnung auch verwendbar, man erzeugt dann in der Kammer Unterdruck.

⁴⁾ Ist die Öffnung während des Versuches nur einmal nötig, so kann man nach Bodenstein (Ber. D. Ch. Gesellsch. 51, 1640 [1918]) ein Rohr Ende kapillar ausziehen und, in ein Fortsetzungsrohr eingeschnitten, durch einen elektromagnetisch bewirkten seitlichen Schlag abbrechen. Über Ventile mit Platin-, Messing- oder Stahlkonus vgl. Bodenstein u. Dux, Zetschr. Phys. Ch. 85, 305 (1913), Bodenstein u. Plaut, ebenda 110, 401 (1924).

⁵⁾ Vgl. Stock, Ber. Chem. Ges. 40, 4956 (1907). Zu beziehen von Bleckmann u. Burger, Berlin N 24, Auguststr. 3a. Ferner Bauer, Ref. Chem. Zentralbl. 1910, I, 2044 (Nachtrag).

von *a* her gehoben oder gesenkt werden können¹⁾. Das Ventil arbeitet ungefettet.

Zu vorübergehenden gasdichten Verbindungen von Räumen dienen häufig „Schliffe“, die ganz ebenso behandelt werden wie Hähne. Ein

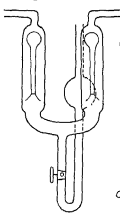


Fig. 142



Fig. 143

bequemer Schliff mit Quecksilberdichtung ist der von Kahlbaum angegebene (Fig. 143), den man sich auch leicht aus einem gewöhnlichen Schliff durch einen Kork und ein darübergeschobenes Glasrohr improvisieren kann.

Im Handel erhält man „Normalschliffe“ von einer ganz bestimmten Form, welche auswechselbar sind und somit beliebige Verbindungen nacheinander erlauben. Bis jetzt scheinen sie meist nur in einer Größe hergestellt zu werden; man kann sie, wie beschrieben, leicht für Quecksilberdichtung einrichten.

Sehr bequem ist auch die von Babo (Fig. 144) und von Ramsay (Fig. 145) angegebene Form der Schliffe. Bei der Ramsayschen Verbindung müssen die beiden Röhren genau gleichen äußeren Durchmesser haben; die Berührungsflächen müssen eben abgeschliffen sein; bei *a* wird die Fuge zwischen Gummischlauch und Glasrohr mit etwas Kautschukschmiermittel gedichtet. Diese Formen dichten gegen äußeren Überdruck besser als gegen inneren.



Fig. 144.



Fig. 145.

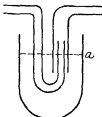


Fig. 146.

Zum interimistischen Abschluß, besonders von explosiblen Gasen, kann nach Baker und Morley²⁾ Metallkitt dienen, (vom Glasblaser zu beziehen).

Einzelheiten über Hähne und allgemein über Arbeiten mit Gasen sind in dem Buch von Travers³⁾ über diesen Gegenstand zu finden.

Statt Schliffe kann man oft die Verbindung nach Fig. 146 benutzen. Man läßt die Röhren übereinander münden, füllt in das untere Gefäß

¹⁾ Vgl. Stock, Ber. Chem. Ges. 47, 3112 (1914) und Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 33 (1917).

²⁾ Vgl. darüber Bradshaw, Zeitschr. physik. Chem. 61, 376 (1908).

³⁾ Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig, Vieweg, 1905.

einen gut bindenden Schmelzkitt bis zur Linie *a* und läßt ihn erstarren¹⁾).

Zur beweglichen und doch vakuumdichten Verbindung von Räumen können Kautschukschläuche, auch dickwandige, nur benutzt werden, wenn sie aus gutem Material bestehen. Die gewöhnliche Ware ist dafür meist nicht mehr zu gebrauchen.

Nach W. E. Pauli²⁾ soll Vakuum-Kautschukschlauch dicht werden, wenn man ihn in einer heißen Mischung von Picein (vgl. S. 156) und Adeps lanae badet, dann aufhängt, mit einer Flamme bestreicht, so daß die Masse sich einzieht und der Überschuß abtropft, und ihn nach dem Erkalten mit Stoff umwickelt. Die geeignete Legierung kann von Thermometermachern bezogen werden.

Indirekte Gaswägung. Häufig kann das zu messende Gas in eine bequem wägbare feste oder flüssige Verbindung übergeführt werden (z. B. CO_2 in CaCO_3 , H_2 aus Pd) oder aus einer festen oder flüssigen Verbindung entwickelt werden (O aus KMnO_4). Die Gaswägung läuft dann auf die Bestimmung der Gewichtsdifferenz der reagierenden Stoffe vor und nach dem Versuch heraus. Zur Dichtebestimmung ist dann nur die Volummessung des Gases erforderlich³⁾).

Messung eines Gasvolums. Zur Messung unbekannten Gasvolumina dienen kalibrierte Büretten, ähnlich wie sie zu Flüssigkeitsmessungen benutzt werden. Wegen der Notwendigkeit der Reduktion auf den Normalzustand müssen Temperatur und Druck des Gases bekannt sein. Bei Messungen mittlerer Genauigkeit nimmt man für die Temperatur des Gases die Zimmertemperatur an. Bei einigermaßen genauen Messungen muß die Gasbürette in einen Wassermantel eingeschlossen werden, dessen Temperatur man bestimmt. Um den Druck messen resp. regulieren zu können, läßt man das Bürettenrohr durch einen Gummischlauch mit einem verstellbaren Niveauröhr kommunizieren. Noch bequemer zum Ablesen ist ein feststehendes Niveauröhr, das man zweckmäßig (besonders wenn Quecksilber als Sperrflüssigkeit dient) dicht neben die Gasbürette im Wassermantel anbringt. Um den etwaigen Einfluß der Kapillarität zu vermeiden,

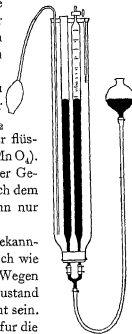


Fig. 147.

¹⁾ Vgl. z. B. Landesen, Ber. D. Chem. Ges. 97, 183 (1924).

²⁾ Zeitschr. f. Instr.-K 30, 137 (1910.)

³⁾ Vgl. z. B. Jaquerod u. Pintza, Mém. Soc. Phys. Genève. 35 589 (1907)

wählt man die Lumina von Burette und Niveaurohr gleich. Es resultiert dann die in Fig. 147 dargestellte Einrichtung.

Durch den Mantel läßt man entweder einen konstant temperierten Wasserstrom durchfließen (die Temperatur des Leitungswassers ist häufig sehr schwankend!) oder nimmt Wasser von Zimmertemperatur, durch welches man von Zeit zu Zeit einige Luftblasen zum Durchrühren bläst.

Das Dichten des Wassermantels macht Schwierigkeiten, wenn man zum Verschuß sich eines Korkstopfens bedient (was mancherlei Bequemlichkeiten bietet). Durch eine Schicht in geschmolzenem Zustande aufgegossenen Wachskolophoniumkitts ist bei nicht zu weiten Röhren und gutem Kork Wasserdichtigkeit leicht zu erzielen. Man vergesse nicht den Stöpsel durch Drahtligaturen vor dem Herausfallen zu schützen.

Die Gasbüretten werden nach der S. 194 angegebenen Methode kalibriert, wobei man sich beim Kalibrieren derselben Flüssigkeit bedient, welche später als Sperrflüssigkeit dienen soll.

Als Sperrflüssigkeiten kommen Quecksilber, Wasser, Glyzerin und Öl in Frage. Das teure Quecksilber hat den Vorzug eines nicht meßbaren Dampfdruckes und eines verschwindend kleinen Lösevermögens für Gase. Die gleichen Vorzüge, doch in geringerem Maße, hat Glyzerin, dessen Lösevermögen für Gase, soweit bekannt, außerordentlich klein ist; unangenehm ist seine große Zähigkeit. Wenn Wasser als Sperrflüssigkeit dient, so muß dessen Dampfdruck vom Gesamtdruck des feuchten Gases abgezogen werden. Das reduzierte Gasvolum ist also

$$V_0 = V \frac{p - p_w}{760(1 + 0,003662t)},$$

wo V das abgelesene Volum, t die Celsius-temperatur, p den Druck des feuchten Gases, p_w den der Temperatur t entsprechenden Dampfdruck des Wassers bedeuten; p und p_w sind in mm Quecksilber auszudrücken¹⁾.

Sind die abgesperrten Räume klein, so kann die an der Quecksilberoberfläche erfolgende Verdichtung von Gasen²⁾ kleine Fehler bewirken.

¹⁾ Über eine Vorrichtung zur mechanischen Reduktion eines Gasvolums auf den Normalzustand vgl. Lunge; s. a. Brönsted u. Pedersen, Fig. 122 auf Seite 213. Über Gasmeß- und Gasanalyseverfahren vgl. die Monographien von Bunsen, Winkler, Hempel, Travers. Über eine Vorrichtung, den Meßbereich einer Gasbürette zu vergrößern, vgl. Bleier, Ber. 30, 2759 (1897), Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 260 (1904).

²⁾ Vgl. z. B. Meyer u. Stöckle, Ann. d. Phys. (3), 66, 499 (1898).

Dampfdruck des Wassers von -10° bis $+200^{\circ}$ in Millimetern Quecksilber¹⁾.

t°	p	t	p	t	p	t	p
-15	1,429	18	15,477	46	75,65	90	525,76
-12	1,826	19	16,477	47	79,60	92	566,99
-10	2,143	20	17,535	48	83,71	94	610,90
-8	2,509	21	18,650	49	88,02	95	633,90
-6	2,928	22	19,827	50	92,51	96	657,62
-5	3,158	23	21,068	52	102,09	98	707,27
-4	3,404	24	22,377	54	117,51	100	760,00
-3	3,669	25	23,756	55	118,04	105	$0,9061 \cdot 10^3$
-2	3,952	26	25,209	56	123,80	110	$1,0746 \cdot 10^3$
-1	4,256	27	26,739	58	136,08	115	$1,2681 \cdot 10^3$
0	4,579	28	28,349	60	149,38	120	$1,4892 \cdot 10^3$
+1	4,926	29	30,043	62	163,77	125	$1,7410 \cdot 10^3$
2	5,294	30	31,824	64	179,31	130	$2,0263 \cdot 10^3$
3	5,685	31	33,695	65	187,54	135	$2,3474 \cdot 10^3$
4	6,101	32	35,663	66	196,09	140	$2,7107 \cdot 10^3$
5	6,543	33	37,729	68	214,17	145	$3,1169 \cdot 10^3$
6	7,013	34	39,898	70	233,7	150	$3,5707 \cdot 10^3$
7	7,513	35	42,175	72	254,6	160	$4,636 \cdot 10^3$
8	8,045	36	44,563	74	277,2	170	$5,942 \cdot 10^3$
9	8,609	37	47,067	75	289,1	180	$7,521 \cdot 10^3$
10	9,209	38	49,692	76	301,4	190	$9,414 \cdot 10^3$
11	9,844	39	52,442	78	327,3	200	$11,661 \cdot 10^3$
12	10,518	40	55,374	80	355,1	220	$17,390 \cdot 10^3$
13	11,231	41	58,34	82	384,9	250	$29,823 \cdot 10^3$
14	11,987	42	61,50	84	416,8	280	$41,115 \cdot 10^3$
15	12,788	43	64,80	85	433,6	300	$64,45 \cdot 10^3$
16	13,634	44	68,26	86	450,9	350	$124,04 \cdot 10^3$
17	14,530	45	71,88	88	487,1	370	$157,75 \cdot 10^3$

An Stelle der Volumbestimmung bei konstantem Druck kann bisweilen besser die Druckmessung bei konstantem Volum verwendet werden (Bodenstein).

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Zur Messung des Einflusses der Temperatur auf das Volum der Flüssigkeiten dienen thermometerähnliche Gefäße, von Kopp Dilatometer genannt. Die einfachste, von Kopp angegebene Form ist in Fig. 148 gezeichnet; sie besteht aus einer ziemlich weiten Kapillare, an welche unten eine Kugel geblasen ist, und die oben eine heberförmige Krümmung besitzt. Das Instrument wird durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen, zuletzt Siedenlassen der eingesogenen Flüssigkeit, während das umgebogene Ende in ein die

¹⁾ Roth-Scheel, Tab. 5. Aufl. S 1330

Flüssigkeit enthaltendes Gefäß taucht, gefüllt. Durch Erhitzen des oberen Teiles der Kapillaren bis zu dem Punkt, an dem der Flüssigkeitsfaden enden soll, wird die Füllung für die Beobachtung geregelt.

Eine verbesserte Form ist unter Fig. 149 abgebildet. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die unten angesetzte und nach oben geführte zweite Kapillare, welche eine bequemere Füllung gestattet. Man taucht zu diesem Zweck das Dilatometer in umgekehrter Stellung in die entgaste Flüssigkeit, und saugt an der kurzen Röhre. Nach dem Aufrechtstellen läßt man so viel Flüssigkeit ablaufen, bis die Kapillare zum gewünschten Punkt gefüllt ist, und verschließt die Öffnung.

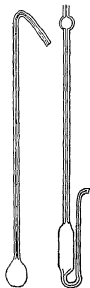


Fig. 148/149.

Bei der Anwendung wässriger Lösungen kann der Verschuß einfach durch etwas Siegelack bewirkt werden. Bei organischen Flüssigkeiten ist dies nicht anwendbar. Man kann dann entweder einen kleinen Hahn anbringen, oder das erweiterte und ebengeschliffene Ende mit Hilfe eines kleinen Bugels mit Druckschraube, die eine Platte gegen die Öffnung preßt, verschließen. Als Dichtung legt man ein Stücken dünnes Guttaperchablatt dazwischen. Die Befestigung des Bugels erfolgt, indem man die beiden mit Halbzylindern versehenen Arme des Bugels, die den Hals umfassen, mit dünnem Draht zusammenbindet. Diese Vorrichtung ist besser als ein Hahn, da man diesen schwerlich bei den wechselnden Tem-

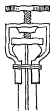


Fig. 150.

peraturen völlig dicht halten kann; auch wird dieser im allgemeinen einen etwas größeren schädlichen Raum bedingen.

Einen Hahn mit Quecksilberdichtung hat das Dilatometer Fig. 151. Man beschickt das Dilatometer, indem man es zunächst vollständig mit Quecksilber füllt, darauf in den Trichter die luftfreie Flüssigkeit bringt und diese durch Senken des Quecksilberreservoirs in das Gefäß saugt. Über dem Hahn läßt man eine kurze Quecksilbersäule, wodurch eine sehr vollkommene Dichtung erzielt, andererseits auch eine Berührung des Dilatometerinhalts mit dem Hahnfett vermieden wird.

Eine dritte Form des Dilatometers ist unter Fig. 152 abgebildet. Sie hat den Zweck, die schwierige und unsichere Korrektur, welche die gewöhnlichen Dilatometer mit langer Röhre bezüglich des herausragenden langen Fadens erfordern, entbehrlich zu machen, indem die Röhre stark verkürzt wird, so daß das ganze Dilatometer in das Heizbad

getaucht werden kann. Zu diesem Zweck ist die Röhre an vier bis sechs Stellen mit ausgeblasenen Erweiterungen versehen, zwischen denen sie einzelne Marken oder kurze Skalen trägt. Man benutzt ein solches Dilatometer derart, daß man durch Änderung der Temperatur die Flüssigkeit folgeweise auf die einzelnen Marken einstellt, und dann die zugehörige Temperatur abliest. Durch Anwendung eines in kleinen Maßen ausgeführten Thermostaten kann man leicht erreichen, daß die gefundene Temperatur lange genug konstant erhalten wird, damit man der Gleichheit der Temperaturen des Thermometers und Dilatometers sicher ist. Bequemer ist die Anbringung einiger Skalenstriche (höchstens zehn) statt der einzelnen Marken, da man alsdann die Regulierung der Temperatur nur annähernd zu bewerkstelligen braucht¹⁾.



Fig. 151



Fig. 152

Zur Herstellung eines dieser Dilatometer wird zunächst aus einem Vorrat passender Röhren eine möglichst zylindrische ausgesucht, indem man einen Quecksilberfaden von etwa 6 cm Länge in die Röhre bringt, und seine Länge mittels eines Zirkels an verschiedenen Stellen mißt. Hat man ein geeignetes Stück gefunden, welches sich durch die unveränderte Länge des Fadens als zylindrisch erweist, so versieht man es auf der Teilmaschine mit einer Teilung, etwa in Millimetern. Alsdann wird die Röhre kalibriert (S. 103), worauf schließlich das Gefäß und die zweite Kapillare, die man ziemlich eng nimmt, angesetzt werden²⁾. Man füllt dann das Dilatometer mit Quecksilber, bestimmt dessen Stand beim Gefrier- und beim Siedepunkt des Wassers (Barometerkorrektion!), ferner das Gewicht der Quecksilbermenge, und schließlich das Gewicht

¹⁾ Bei allen Dilatometern ist das Anbringen eines inneren Rührers sehr zweckmäßig. Der Rührer besteht aus einem zugeschmolzenen Glasröhrchen, in dem sich Eisendraht befindet, durch einen Magneten kann er von außen bewegt werden. Vgl. z. B. Forch, Wied. Ann. 55, 100 (1895), Kuenen, s. u. Kapitel 9.

²⁾ Über eine sehr bequeme Methode zum Kalibrieren nicht allzu enger Kapillaren (von 0.5 mm Durchmesser aufwärts) nach dem Prinzip der Bürettenkalibrierung (S. 194) vgl. Hulett, Zeitschr. physik. Chem. 33, 238 (1900); siehe auch Travers, Exper. Untersuch. von Gasen, S. 76. Szyszkowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 203 (1908) hat ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Messung der Oberflächenspannung beruht — Über ein optisches Verfahren für Thermometerrohre vgl. Wicksell-Gyllenberg, Zeitschr. f. Instr.-K. 33, 188 (1913).

eines ziemlich langen Quecksilberfadens, dessen Länge man an verschiedenen Stellen der Röhre bestimmt. Das Maß der Übereinstimmung der mit der Kalibrierkorrektur reduzierten Längen ergibt, wie gut die Korrektur gelungen ist. Bei der letzten Operation muß die Temperatur des Zimmers abgelesen werden.

Um die Konstanten des Dilatometers zu berechnen, reduziert man zunächst die Länge l des gewogenen Quecksilberfadens mittels der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, 0,00015, auf 0° , und erhält durch Division des Gewichts in diese Länge die einem Skalenteil entsprechende Gewichtsmenge, die α heißen möge. Von dem Gewicht des Quecksilbers, welches das Dilatometer bei 0° bis zum Teilstrich d_0 gefüllt hatte, zieht man den Wert αd_0 ab und findet so das Gewicht G des Quecksilbers, welches bei 0° das Dilatometer bis zum Anfangspunkt der Teilung füllt. Dieses Gewicht G gibt, durch α dividiert, den Rauminhalt I_0 des Dilatometers bis zum Anfangspunkt der Teilung, ausgedrückt durch den Rauminhalt eines Skalenteils der Röhre. Der Wert von I_0 ist das Maß der Empfindlichkeit des Dilatometers.

Alle Beobachtungen werden so berechnet, daß zu I_0 der abgelesene korrigierte Skalenwert gefügt wird, woraus sich das entsprechende Volumen in der oben erwähnten Einheit ergibt. Hierzu muß noch die von der Wärmeausdehnung des Dilatometers herrührende Volumzunahme gefügt werden. Um den Ausdehnungskoeffizienten des Dilatometers zu bestimmen, dienen die beiden Ablesungen des Quecksilberstandes bei 0° und bei 100° . Berechnet man in der oben angegebenen Weise die beiden Volume und teilt das bei 0° beobachtete durch den Unterschied der Volumina bei 100° und 0° , so erhält man eine Zahl, die um 0,015 oder 0,016 liegt und den Unterschied zwischen der Wärmeausdehnung des Quecksilbers und der des Glases darstellt. Zieht man diese Zahl von 0,01817 ab, welche die Ausdehnung des Quecksilbers von 0° bis 100° darstellt (das Volumen bei 0° gleich 1 gesetzt), so erhält man die Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100° , und der hundertste Teil davon ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Bei gewöhnlichem Thüringer Glase liegt der Ausdehnungskoeffizient¹⁾ zwischen 0,000028 und 0,000031; Jenaer Thermometerglas hat 0,000024, Quarzglas 0,000015.

Um die Temperaturkorrektur des Dilatometers bequem zu berechnen, drückt man sie am besten gleichfalls in Skalenteilen aus. Zu diesem Zweck multipliziert man den Wert $I_0 + d_0$ mit 1,01817, und erhält so nach Abzug von I_0 den Punkt, an welchem das Quecksilber bei 100°

¹⁾ Weitere Angaben vgl. Roth-Scheel, Tabellen. 5. Aufl. 1923.

gestanden haben müßte, wenn das Glas sich nicht ausgedehnt hätte. Wird von dieser Größe $1,01817 (I_0 + d_0) - I_0$ der wirklich bei 100° abgelesene Stand des Quecksilbers d_{100} abgezogen, so gibt der Unterschied die Zahl der Skalenteile, um welche sich das Volum des Dilatometers zwischen 0° und 100° vergrößert hat; der hundertste Teil hiervon, der b heißen möge, ist die Korrektion für jeden Temperaturgrad, und zu jeder Volumbestimmung bei t° muß die Größe bt hinzugefügt werden.

Schließlich ist noch die Korrektion für den herausragenden Faden anzubringen. Aus der noch nicht für die Glasausdehnung korrigierten Ablesung ergibt sich die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit im Glase, die von der mittleren Temperatur des Fadens, welche man durch ein am Dilatometer angebrachtes Thermometer (am besten Faden-thermometer mit der gleichen Flüssigkeit, wie im Dilatometer; vgl. S. 94) erfährt, bis zur eben vorhandenen Temperatur des Dilatometers zu berechnen ist, indem das Volum bei der Mitteltemperatur als Einheit dient. Mit dieser scheinbaren Ausdehnung wird die Länge des herausragenden Fadens multipliziert, wodurch sich die Korrektur wiederum in Skalenteilen ergibt.

Diese letzte Korrektur ist die mißlichste von allen, da die Bestimmung der mittleren Temperatur des Fadens sehr unsicher ist, und bedingt relativ bedeutende Fehler. Aus diesem Grunde müssen alle sehr genauen Messungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten so geführt werden, daß die ganze Rohre an der Temperatur teilnimmt.

Die vorstehende Beschreibung gilt für die Dilatometer Fig. 148, 149, 151. Will man die Form Fig. 152 anwenden, so hat man den Quecksilberinhalt des Dilatometers und der zwischen den einzelnen Marken belegenen Volume zu bestimmen, was am bequemsten durch Ausfließenlassen und Wägen geschieht. Der Ausdehnungskoeffizient ergibt sich am besten, wenn man das Dilatometer bei 0° vollständig mit Quecksilber füllt und das Gewicht, sowie das Gewicht des bei 100° ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Als vorläufiges Maß des Volums dient am bequemsten unmittelbar das Gewicht des Quecksilbers, und alles wird, wie vorher in Skalenteilen, in Quecksilbergewicht, bei 0° gemessen, ausgedrückt.

Man erhält auf diese Weise schließlich eine Tabelle von zusammengehörigen Volumen und Temperaturen, jene in einer willkürlichen Einheit. Indem man die Volume durch den Wert dividiert, welcher bei der Normaltemperatur beobachtet worden ist, erhält man schließlich alle Volume auf das Volum bei dieser Temperatur als Einheit reduziert.

Um aus den einzelnen zusammengehörigen Werten von v und t nun die Beziehung für alle zwischenliegenden Temperaturen zu finden, trägt man entweder die Werte in Koordinatenpapier ein und verbindet sie durch eine stetige Kurve, oder man berechnet eine Formel von der Gestalt $v_t = v_0 (1 + at + bt^2)$. Für Messungen von nicht außerordentlicher Genauigkeit pflegen die beiden ersten Glieder zu genügen, ein Glied mit t^3 ist selten erforderlich. Sehr oft genügt die nur eine Konstante enthaltende Formel von Mendeleew¹⁾ $v_t = v (1 - Kt)$.

Die Genauigkeit, mit der Ausdehnungskoeffizienten bestimmt werden können, ergibt sich aus der Tatsache, daß der Fehler einer Volumbestimmung (besonders bei höheren Temperaturen) etwa $\pm 0,00002$ beträgt. Wird eine noch größere Genauigkeit angestrebt, so sind folgende Umstände in Betracht zu ziehen: 1. Änderung des Dilatometergefäßes durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule (besonders beim Kalibrieren mit Quecksilber); der Betrag dieses Einflusses wird experimentell ermittelt, indem das Dilatometer bei einer bestimmten Temperatur einmal in horizontaler und einmal in vertikaler Lage beobachtet wird. 2. Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten des Glases von der Temperatur. Man beobachtet den Quecksilberstand bei einer Reihe von Temperaturen und bestimmt auf rechnerischem oder graphischem Wege die Abweichung der Volumtemperaturkurve des Glases von der einfachen linearen Beziehung. Die Beziehung zwischen Volum und Temperatur in der Wasserstoffskaia ist bei Quecksilber genau bekannt; sie läßt sich durch die Formel ausdrücken

$$V_t = V_0 (1 + 0,0001818 t + 0,000000008 t^2).$$

3. Volumnachwirkungen beim Glase (vgl. S. 90). Von dieser Fehlerquelle macht man sich frei, wenn man auf jede Volumbestimmung bei irgendwelcher Temperatur unmittelbar eine Volumbestimmung bei 0° folgen läßt. Um von der Größenordnung der Volumnachwirkungen eine Vorstellung zu geben, seien folgende Zahlen angeführt. Ein Gefäß aus Jenaer Glas 16''' , das nach monatelangem Liegen bei 0° genau 1000 cm^3 faßt, enthält bei 100° $1002,424 \text{ cm}^3$, gleich darauf auf 0° abgekühlt $1000,015 \text{ cm}^3$. Bei Jenaer Glas 59''' sind die entsprechenden Zahlen $1000,000$; $1001,779$; $1000,006$, bei gewöhnlichem Thüringer Glas etwa $1000,000$; $1003,000$; $1000,050$ ²⁾.

¹⁾ Diese Formel kann natürlich wie die vorige durch höhere Glieder erweitert werden. Bei gleicher Genauigkeit braucht sie im allgemeinen ein Glied weniger als jene.

²⁾ Über Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit dem Dilatometer siehe Scheel, Wied. Ann. 47, 440 (1892); Chappuis, daselbst 63, 202 (1897); de

Wärmeausdehnung von festen Stoffen. Für unregelmäßig geformte Stücke, die man geometrisch nicht ausmessen kann, benutzt man eine Form des Flüssigkeitsdilatometers, die bei van 't Hoff, Goldschmidt und Jorissen¹⁾ beschrieben ist. Da sie außer dem Versuchsobjekt noch eine Flüssigkeit enthält, so muß man die Mengen beider Stoffe bestimmen, weil die Ausdehnungskoeffizienten verschieden sind²⁾.

Bestimmung des Molarvolums von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt. Zum Zwecke der von Kopp eingeführten Vergleichung der Molarmoleküle, welche die flüssigen Stoffe bei ihren Siedetemperaturen unter normalem Druck aufweisen, wird die Bestimmung dieser Größe besonders häufig ausgeführt. Man kann sie zunächst auf dilatometrischem Wege ermitteln, da es meist nicht schwierig ist, die Flüssigkeiten im Dilatometer einige Grade über ihren Siedepunkt zu erwärmen, ohne daß Sieden eintritt. Kurzer fuhren aber Methoden zum Ziel, welche die fragliche Größe unmittelbar ergeben.

Das Prinzip dieser Methoden ist von Ramsay angegeben worden; es besteht darin, daß man ein geeignetes Pyknometer mit der Flüssigkeit füllt und in dem Dampf erwärmt, den diese beim Sieden unter dem fraglichen Druck aussendet. Von den Formen des Pyknometers, welche Ramsay, Schiff und Loth. Meyer angegeben haben, sind die der beiden letzten die zweckmäßigeren. Schiff benutzt ein Pyknometer, welches sich von den Flaschenpyknometern nur dadurch unterscheidet, daß der schmale Teil des Halses etwas länger ist und statt des Striches eine Teilung trägt. Man erwärmt im Dampfe, läßt etwaige Luft- oder Gasblasen durch Anklopfen oder Nachhelfen mit einem Platindraht entweichen, und entfernt mittels einer Kapillare soviel von der Flüssigkeit, daß der Meniskus innerhalb der Skala liegt. Nach dem Ablesen der genauen Stellung desselben wird das Pyknometer herausgenommen, verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen. Durch vorangegangene

Lannoy, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 18, 443 (1895). Über die absolute Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren siehe Thiesen, Scheel u. Diesselhorst, *Wied. Ann.* 60, 340 (1897); *Abh. d. physik.-techn. Reichsanstalt* III, 1 u. *Zeitschr. f. Instrum.* 20, 345 (1900). Über Arbeiten bei höherem als Atmosphärendruck vgl. Amagat, *Ann. chim. phys.* (6), 29, 127 u. 570 (1893); Landesen, *Schriften d. Naturf. Ges. Dorpat* (1904); Lussana, *Nuov. Cim.* (4) 2, 233 (1895); Steinmetz, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 5, 449 (1905).

¹⁾ *Zeitschr. f. physik. Chem.* 17, 50 (1895).

²⁾ Über selbstregistrierende Dilatographen vgl. Tammann u. Sahren, *Drud. Ann.* 10, 879 (1903); Le Chatelier, *C. r.* 108, 1046, 1096 (1889); 111, 123 (1890).

Bestimmung der Tara, des Inhalts sowohl vom Pyknometer wie vom geteilten Halse, und des Ausdehnungskoeffizienten erlangt man die Daten zur Berechnung. Ist p die Tara des leeren Pyknometers, g_0 das Quecksilbergewicht bei 0° bis zum Anfang, g_s bis zum Ende der Skala, welche s Teile trage, so ist der Inhalt I_0 des Pyknometers bei 0° gleich $0,07356 g_0$, der Inhalt i_0 jedes Skalenteils $0,07356 \frac{g_s - g_0}{s}$, und hat man bis zum Skalenteil n abgelesen, so beträgt der Inhalt $I_0 + n i_0$ bei 0° ; bei der Temperatur t beträgt er $(I_0 + n i_0) (1 + \beta t)$, wo β der Ausdehnungskoeffizient des Glases ist, der in bekannter Weise bestimmt werden muß. Auch darf die Korrektur für den Meniskus nicht vergessen werden, da bei der Volumbestimmung mit Quecksilber ein konvexer, bei der Untersuchung der Flüssigkeiten ein konkaver Meniskus den Inhalt begrenzt. Bei einigermaßen schmalen Hals (etwa 1 mm) kann man in erster Annäherung beide Menisken als Halbkugeln ansehen, und hat dann für jeden den Betrag von ein Drittel des Radius des Halses bei der Skalenablesung in An- resp. Abrechnung zu bringen¹⁾.

Noch bequemer in der Handhabung ist die von L. Meyer angegebene, von Neubek²⁾ beschriebene Form des Pyknometers (Fig. 153), bei welcher der Hals in Gestalt einer schmalen Röhre zuerst nach unten geführt, und dann wieder kurz aufgebogen ist. Der Apparat wird in die in einem Kolben siedende Flüssigkeit gebracht und durch abwechselnde Vermehrung und Verminderung des Druckes gefüllt, während der unterste Teil in die Flüssigkeit taucht. Ist dies ohne Nachbleiben einer Luftblase gelungen, so hebt man den Apparat, der an einem steifen Draht aufgehängt ist, in die Höhe und läßt ihn die Temperatur des Dampfes annehmen, worauf er abgekühlt, gereinigt und gewogen wird. Den Inhalt und die Wärmeausdehnung ermittelt man in gewohnter Weise.

Dichte von Flüssigkeit und Dampf in Koexistenz.
 Fig. (Orthobare Dichten.) Für die Ermittlung der Dichten von Flüssigkeiten bei beliebigen Temperaturen unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes, der orthobaren Dichten, hat Young³⁾ ein einfaches und sehr genaues Verfahren angegeben. Zwei möglichst gleiche Glasröhren (Fig. 154) von 1–2 mm Weite und 10–20 cm



¹⁾ Genaueres über Meniskuskorrekturen auf S. 322.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 652 (1887).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 37 u. 911 (1891). Hier beschrieben nach Ter. Gazarian, Journ. de Chimie phys. 4, 140 (1900). Siehe auch v. Hirsch, Wied. Ann. 69, 456 (1899).

Länge, deren Wandstärke etwa 2 mm beträgt, werden mit Teilung versehen und innerhalb der geteilten Strecke genau kalibriert. Dann wird an jede eine kleine Kugel (*b*) angeblasen, die beide nicht gleich groß sind und etwa einhalb und ein Drittel soviel fassen können wie die Röhren. Nunmehr werden deren Fassungsräume ermittelt und dann in jedes Gefäß solche Mengen des Objektes eingeführt, die bis in die Skala reichen. Hierauf wird oben durch Abspumpen (eventuell unter Kühlen) die Luft entfernt und dann bei *c* abgeschmolzen. Die eingeführten Mengen können durch Wägung der Apparate vor und nach dem Verschließen ermittelt werden, das Volum des flüssigen Teiles kann man direkt auf der Skala ablesen, und durch einfaches Umkehren des Rohres ergibt sich aus der Höhe der Flüssigkeitssäule und der Skalenteilung das Volumen bei *c*¹⁾. Erwärmt man das ganze Rohr, so dehnt sich die Flüssigkeit aus, und man kann die Volumina beider Phasen direkt ablesen und dann mittels des Glasausdehnungskoeffizienten korrigieren. Sind nun die Gewichtsmengen in beiden Gefäßen P_1 und P_2 , die jeweiligen Volumina der flüssigen und der dampfförmigen Teile V_1 (V_2) und v_1 (v_2) und D und d die gesuchten zugehörigen Dichten,

$$\text{so ist} \quad P_1 = V_1 \cdot D + v_1 \cdot d \quad P_2 = V_2 \cdot D + v_2 \cdot d$$

$$\text{und} \quad D = \frac{P_1 v_2 - P_2 v_1}{V_1 v_2 - V_2 v_1} \quad d = \frac{P_1 V_2 - P_2 V_1}{V_2 v_1 - V_1 v_2}.$$

Kompressibilität von Gasen. Die Messung der Zusammendruckbarkeit von Gasen und Dämpfen läßt sich bei niedrigen Drucken mit den zur Dampfdichtebestimmung dienenden Apparaten nach Hofmann-Gay-Lussac ausführen, wenn man an das Versuchsrohr (S. 320) noch ein Manometerrohr ansetzt²⁾. Eine zu beachtende Fehlerquelle ist die Adsorption an den Wänden, vgl. S. 207, Anm. 1, sowie Freundlich, Kapillarchemie.

Die Anwendung höherer Drucke erfordert Verstärkung aller Teile des Apparates. Bezüglich technischer Einzelheiten sei auf Amagat und die Abhandlungen des Physik. Laboratoriums zu Leiden³⁾ verwiesen (Druckpumpen, S. 238.)

¹⁾ Über Ermittlung des Volums bei *c* aus dem Auftrieb in Wasser vgl. Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 199 (1904)

²⁾ Über feinere Messungen vgl. Rayleigh, Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 713 (1901); 41, 71 (1902). Weitere Literatur im II. Bericht d. Deutschen Atomgewichtskommission, 1922.

³⁾ Kamerlingh Onnes und Mitarbeiter; vgl. ferner Cohen u. Schut, Piezochemie, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft.

Kompressibilität von flüssigen und festen Stoffen. Die Effekte betragen pro Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur 0,0002–0,02 % des Anfangsvolums. Man kann entweder mit sehr feiner Volummessung mittels des von Rontgen und Schneider¹⁾ verbesserten Oerstedschen Piezometers oder mit sehr hohen Drucken arbeiten. Hierfür eignet sich



Fig. 155.

die Methode von Richards und Stull²⁾, die die mühsame Kalibrierung der Piezometerkapillaren erspart und vom Einflusse der Kompressionswärme nur wenig berührt wird. Man füllt das etwa 20 cm³ fassende Glasgefäß (Fig. 155) luftfrei mit Quecksilber, bis der scharfgespitzte obere Platinkontaktdraht dieses eben berührt oder ein wenig eintaucht, und ermittelt das Gewicht des Quecksilbers. Dann bringt man es mittels eines Halters in eine starke Bombe aus Eisen oder Stahl (s. u.), der untere Draht taucht in eine die Bombe etwa zur Hälfte füllende Quecksilberschicht, der obere wird isoliert durch den Deckel geführt. Darauf wird die Bombe mit Glycerinwasser vollgefüllt, verschlossen und durch eine Stahl- oder Kupferkapillare mit der Druckpumpe verbunden, die Drähte werden durch einen Akkumulator und ein Galvanoskop oder eine elektrische Klingel zu einem Stromkreise verbunden. Gibt man Druck, so sinkt das Quecksilber, der Strom wird unterbrochen und der Stromindikator zeigt nichts an. Man läßt den Druck nach, bis eben wieder Strom fließt, notiert den Druck und entlastet völlig. Dann führt man durch eine genau oberhalb des Trichters im Deckel angebrachte verschraubbare Öffnung mittels einer Kapillarpipette eine gewogene Quecksilbermenge ein, 2–5 Zentigramm, je nach dem Druckintervall, verschließt wieder, gibt abermals Druck und notiert wieder den jetzt um

50–100 Atmosphären höheren Druck, bei dem Strom angezeigt wird. So fährt man fort, bis zum Ende des Manometers. Aus den so gewonnenen Daten ergibt sich die scheinbare Kompressibilität von Quecksilber. Hat man anfangs g Gramm Quecksilber im Gefäß, und stand der Druck zuerst auf p_1 , dann nach Zufügung der kleinen Menge x Gramm

¹⁾ Wied. Ann. 29, 165 (1886).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 1 (1904) u. 61, 77 (1908). Weitere Literatur bei Cohen u. Schut, Piezochemie, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft. Als Druckpumpe kann die Cailliettsche dienen. Sehr gute und starke Instrumente liefern Schäffer u. Budenberg (Magdeburg). Diese Firma stellt auch Stahlbomben her.

auf p_2 , so haben die g Gramm ($\approx \frac{g}{13,55} \text{ cm}^3$ bei 18°) durch die Kompression $\frac{x}{13,55} \text{ cm}^3$ Volum verloren, vorausgesetzt, daß das Glasgefäß selbst unverändert geblieben ist. Dann wäre die Kompressibilität des Quecksilbers pro Atmosphäre¹⁾ $\beta' = \frac{x}{g \cdot (p_2 - p_1)}$. Da die Glasmasse aber auch nicht inkompressibel ist, ist x zu klein. Die Korrektur bringt man am einfachsten durch Addieren der von Amagat ermittelten Kompressibilität des Glases an. Sie beträgt bei Zimmertemperatur $2,3 \cdot 10^{-6}$. Für β' findet man so $3,8\text{--}3,9 \cdot 10^{-6}$, kaum merklich abhängig vom Druck.

Hat man den Koeffizienten β einer beliebigen Flüssigkeit, etwa einer Salzlosung, zu untersuchen, so muß diese das Gefäß bis zur Mitte des Seitenrohres füllen, von da an bleibt Quecksilber. Die Mengen werden wieder gewogen. Hier setzt man etwa $0,2\text{--}0,5 \text{ g}$ Quecksilber für jeden Einzelversuch zu. Sind m Gramm Lösung (spez. Gew. d), n Gramm Quecksilber anfangs vorhanden, für das Druckintervall $p_2 - p_1$, wieder y Gramm Quecksilber zugesetzt worden, so erhält man β folgendermaßen

$$\beta = \frac{d \cdot (y - w) (1 - \beta \cdot p_1)}{(p_2 - p_1) \cdot m \cdot 13,55} + \beta'$$

w ist das Gewicht Quecksilber, das man statt y gebraucht hätte, wenn die Lösung durch das gleiche Volum Quecksilber ersetzt worden wäre.

Für feste Körper kann man das gleiche Prinzip anwenden, nur müssen die Gefäße etwas anders ausgebildet sein. Fig. 156 zeigt eine von Richards und Stull²⁾ benutzte Form für solche Stoffe, die von Hg nicht angegriffen werden und nicht porös sind. Der Stöpsel ist hohl, um mit Hg zwecks Belastung gefüllt zu werden.

Die Druckbombe. Als Material kommt am meisten Stahl von möglichst hoher Festigkeit und Zähigkeit in Betracht (z. B. ist mit gutem



Fig. 156

¹⁾ Man beachte, ob das Manometer auf Atmosphären oder kg/cm^2 lautet. Eichungen führt die Physik.-Techn. Reichsanstalt aus.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 1 (1904) u. 61, 77 (1908); siehe auch Cohen u. de Boer, Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 71 (1913).

³⁾ Dasselbst auch Formen für mit Hg nicht verträgliche Stoffe. Zwischen Quecksilber und nicht von ihm angreifbaren Stoffen bleibt leicht etwas Luft. Diesem Fehler kann man begegnen durch Abrundung der scharfen Ecken und Kanten und ferner dadurch, daß man den Versuch nicht mit dem Überdruck Null, sondern einigen Atmosphären beginnt.

Erfolg Chromvanadinstahl verwendet worden). Deckel und Boden¹⁾ können stets beliebig stark gewählt werden, dagegen wird das Verhältnis der lichten Weite zur Wandstärke vorher sorgfältig zu berechnen sein. Bezeichnet man mit s die Wandstärke, mit d die lichte Weite (in cm), mit k die „zulässige Zugspannung“ (Festigkeit), mit p den inneren Überdruck (in kg/cm²), so ist für Röhren

$$\frac{s}{d} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{k+0,4p}{k-1,3p}} - 1 \right)$$

oder, wenn

$$\frac{2s}{d} + 1 = \xi, \quad p = k \cdot \frac{\xi^2 - 1}{0,4 + 1,3\xi^2},$$

ferner für Kugeln, wo also d den inneren Durchmesser bedeutet:

$$\frac{s}{d} = \frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{\frac{k+0,4p}{k-0,65p}} - 1 \right) \quad \text{resp.} \quad p = k \cdot \frac{\xi^3 - 1}{0,4 + 0,65\xi^3}.$$

Die Werte von k sind bei Zimmertemperatur für Flußstahl 13000, weichen Stahl 7000, Gußeisen 2300, Kupfer 3500, Glas 300–900. Natürlich wird man in der Praxis $s:d$ größer annehmen, etwa dreimal oder mehr, als die Formeln angeben, besonders bei Glas²⁾.

Übrigens ist oben natürlich die Formveränderung durch Dehnung außer Betracht geblieben.

Gas- und flüssigkeitsdichter Abschluß der Bombe an den verschiedenen Verbindungsstellen der Einzelteile wird in verschiedener Weise erzielt. Die meistgefährdete Stelle ist die zwischen Bombenrohr und Deckel, weil hier die größte Dichtungsfläche liegt. Für geringe Drucke bis etwa 300 kg/cm² kann man mit einem in die Bombenstirnfläche eingelassenen Ring aus Vulkanfiber auskommen³⁾, in den sich am Deckel ausgedrehte scharfe Ringe drücken; wie dies bei kalorimetrischen Bomben üblich ist (vgl. Kapitel 13, S. 391); der Deckel kann bei solchen geringen Drucken direkt, statt mit Überwurfnutter, aufgeschraubt werden. Bis gegen 1000 kg/cm² reicht man mit keilförmigen Nuten in Deckel und Bombenstirnfläche aus⁴⁾, in die (vgl. Fig. 157 und 158) Ringe aus Silber- oder Kupferdraht gelegt wurden, der Art, daß ihr Durchmesser etwas größer ist als die obere Breite der Keilnut⁵⁾; hier empfiehlt sich die

¹⁾ Der Boden soll nicht plan, sondern der größeren Festigkeit wegen rund ausgedreht sein.

²⁾ Über das Verhalten von Gefäßmaterialien bei hoher Belastung vgl. z. B. Bridgman, Phil. Mag. (6), 24, 63 (1912).

³⁾ Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 653 (1905).

⁴⁾ Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 319 (1907). Vgl. auch Noyes u. Coolidge, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 323 (1903).

Verwendung einer Überwurfmutter. Für sehr hohe Drücke genügt auch dies nicht mehr und man hat mannigfache Formen angegeben.



Fig. 157.

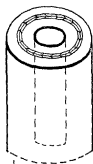


Fig. 158

Vielfach wird der Deckel mit einem konischen Ansatz versehen, die Innenwand der Bombe entsprechend konisch ausgedreht und eventuell eine passende Manschette aus weichem Material dazwischen gelegt. Weit sicherer ist aber das von Haber und Le Rossignol¹⁾, Bergius²⁾, Stuckert und Enderli³⁾ verwendete Prinzip, den beiden Konusflächen etwas verschiedene Kegelwinkel zu geben; derartige Anordnungen (Fig. 159) sind gasdicht und leichter zu lösen als die anderen. Der Deckel darf auch aus anderem Metall bestehen als die Bombe, nur sollen die thermischen Ausdehnungen nicht sehr verschieden sein, wenn man bei hohen Temperaturen arbeiten will.



Fig. 159.

Man kann die Dichtung auch in der zylindrischen Bohrung der Bombe bewirken. In einfacher, sehr leistungsfähiger Weise hat dies Des Coudres⁴⁾ durch einen erweichten Vulkanfiberning d erreicht, der an dem durch Bayonetverschluss fest eingedrückten Deckel (D) sitzt (Fig. 160). (Die Deckelbohrung nimmt ihrerseits gedichtete andere Apparateile auf.) In analoger Weise ist die Dichtung von Johnston u. Adams⁵⁾ und Cohen⁶⁾, Staehler⁷⁾ ausgeführt worden.

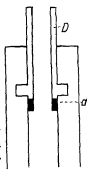


Fig. 160

Bridgman⁸⁾ verwendete diese Anordnung in der Form, daß er die Dichtung direkt am Preßstempel anbrachte und den Deckel ganz wegließ. Der Stempel (Fig. 161) besteht aus einem oberen Teile P und einem unteren A . P drückt auf den Ring R aus Hartstahl, dieser auf den weichen Stahling C . C ist unten zu einer Nut

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 186 (1908); 19, 57 (1913)

²⁾ Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Halle, W. Knapp, 1913.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 570 (1913).

⁴⁾ Ber. Sächs. Ges. der Wiss., Mathem. Naturw. Cl. Bd. 62, 296 (1910).

⁵⁾ Am. Journ. Sc. 31, 501; Ref. Zeitschr. f. Instrum. 31, 203 (1911).

⁶⁾ Vgl. die ausführlichen Angaben und Zitate bei E. Cohen u. W. Schut, Piezochemie, Leipzig 1919

⁷⁾ Ber. Chem. Ges. 46, 2070 (1913).

⁸⁾ Proc. Am. Ac. 49, 627 (1914); Ref. D. Mech.-Zeitg. 1915. S. 67.

ausgedreht und dort mit Lötzinn gefüllt. Darunter folgt endlich der direkt auf *A* ruhende Dichtungsring *B* aus Kautschuk. Es ist leicht erkennbar, daß *B* um so starker zusammengedrückt wird, folglich um so dichter abschließt, je höher der auf *P* wirkende Druck ist.

Röhren, die in den Bombenkörper oder den Deckel eintreten, pflegt man an konischen Endstücken zu montieren und mit entsprechend geformten Dichtungsschichten aus Leder, Fiber, Elfenbein oder auch Blei fest einzuschrauben, da sie im allgemeinen nicht wieder abgenommen zu werden brauchen. Isoliert durchzuführende Teile (Stromleitung) be-

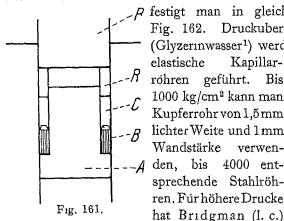


Fig. 161.

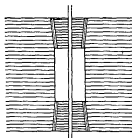


Fig. 162.

Stahldrähte ausgebohrt und dann gehartet. Vgl. auch S. 240.

Die Druckerzeugung erfolgt meist durch hydraulische Pumpen, von denen früher die ältere Form Caillietets²), jetzt aber besonders die äußerst leistungsfähige neue Form von Schäffer und Budenberg in Magdeburg verwendet wird. Eine Beschreibung der Instrumente darf unterbleiben, da man sie nicht selbst herstellen kann und die Arbeitsvorschrift ihnen beigelegt wird.

Eine Bombe mit Rührwerk findet sich bei Stuckert und Enderli (l. c.) angegeben, eine andere, bei welcher die Entnahme von Analysenproben ohne Öffnen möglich ist, bei Sill³), eine Einrichtung zur automatischen Konstanthaltung des Druckes bei langdauernden Versuchen beschrieben Cohen und de Boer⁴), eine

¹) Quecksilber wirkt bei sehr hohen Drucken zerstörend auf Metalle; Bridgman, Proc. Am. Ac. 46, 326 (1911).

²) Fabrikant Ducretet in Paris.

³) Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2632 (1907).

⁴) Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 32 (1913); vgl. auch Cohen u. Schut l. c.; ferner Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. 104, 323 (1923), wo auch andere Spezialrichtungen für verschiedene Zwecke beschrieben sind.

Anordnung mit Glasfenstern zur Beobachtung im Innern der Bombe W. Wahl¹⁾.

Druckmessung. Hierzu dienen die S. 174 besprochenen Hochdruckmanometer. Kolben- und Federmanometer schließt man, wie oben beschrieben, mit Kapillarröhren an die Bombe an, andere, wie die elektrischen Widerstandsmanometer, setzt man mit hinein und hat dann nur die Leitungen nach außen zu führen.

Zur Bestimmung der Temperatur in den Bomben eignen sich Thermosaulen und elektrische Widerstandsthermometer (vgl. Kap. 19)²⁾

Neuntes Kapitel

Siedepunkt, Dampfdruck, Schmelzpunkt und kritische Größen

Dampfdruck, Siedepunkt. Der Druck gesättigter Flüssigkeitsdämpfe wird entweder nach der statischen Methode durch Bestimmung des Druckes in einem abgeschlossenen Volum, oder nach der dynamischen Methode durch Ermittlung der Siedetemperatur bei gegebenem Druck bestimmt. Bei der ersten Methode herrscht zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf (praktisch) dauerndes Gleichgewicht, während bei der dynamischen Methode das Temperaturgleichgewicht stationär ist, bedingt durch die gleichzeitige Zu- und Abfuhr von Wärme. Die statische Methode ergibt daher den tatsächlichen Dampfdruck der im Apparat befindlichen Flüssigkeit, während die dynamische nur die quantitativ vorherrschenden Vorgänge anzeigt. Bei Verwendung vollständig einheitlicher Flüssigkeiten geben beide Methoden identische Resultate³⁾ jedoch sind derart reine Flüssigkeiten nur sehr schwierig zu haben. Spurenhaft gelöste flüchtige Stoffe⁴⁾ (Luft, Benzol) verändern den Siedepunkt nicht merklich, weil sie außerordentlich bald fortdestillieren, erhöhen aber den tatsächlichen statisch gemessenen Dampfdruck der Flüssigkeit häufig sehr bedeutend. Wo es sich also um die Druckmessung eben derartiger „verunreinigter“ Flüssigkeiten, also Lösungen handelt

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 83, 708 (1913)

²⁾ Über eine Spezialform vgl. Cohen u. de Boer, Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 56 (1913).

³⁾ Ramsay u. Young, B. B. 19, 2109 (1886), Kahlbaum, Zeitschr. physik. Chem. 13, 14 (1894).

⁴⁾ Tammann, Wied. Ann. 32, 683 (1887).

führt nur die statische Methode zum Ziel, während die dynamische Methode vorzuziehen ist, wenn man trotz des Vorhandenseins geringer Mengen fluchtigerer Verunreinigungen den Dampfdruck der Hauptmenge der Flüssigkeit wissen will.

Statische Methode der Dampfdruckmessung. Man verfährt im allgemeinen ebenso wie bei der Gay-Lussacschen Methode der Dampfdruckbestimmung (Kap. 12). Man kann auch das Barometerrohr oben zu einer Kapillare ausziehen und durch diese die Flüssigkeit einsaugen, worauf die Kapillare abgeschmolzen wird¹⁾. Die Flüssigkeiten müssen möglichst gasfrei gemacht sein (vgl. darüber das Kapitel über Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten). Der Einfluß fluchtiger Verunreinigungen ist um so geringer, je größer der Dampfdruck relativ zum Flüssigkeitsvolum ist. Nichtfluchtige Verunreinigungen üben einen merklichen Einfluß erst dann aus, wenn das übrigbleibende Flüssigkeitsvolum ein sehr kleiner Bruchteil des ursprünglichen ist. Der Dampfdruck des Quecksilbers braucht auch bei höheren Temperaturen nicht berücksichtigt zu werden.

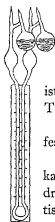


Fig.
163.

Über Messung des Dampfdrucks von festen Stoffen, besonders festen Lösungen vgl. Küster²⁾.

Von dem störenden Einfluß leicht fluchtiger Verunreinigungen kann man sich häufig dadurch freimachen, daß man den Partialdruck der Verunreinigung zu beiden Seiten des Manometers praktisch gleich macht. Dies wird z. B. bei Wasser und wässrigen Lösungen durch das Differentialtensimeter (Fig. 163) erreicht³⁾. Man bringt in die eine Kugel konzentrierte Schwefelsäure, Phosphor-pentoxyd, oder ein beliebiges anderes Absorptionsmittel für Wasserdämpfe ohne meßbaren Eigendruck, in die andere Kugel die zu messende wässrige Flüssigkeit, in das Manometer (etwa 2–3 mm Durchmesser) die Indikatorflüssigkeit von sehr kleinem Dampfdrucke, die sich mit Wasser nicht mischt (Quecksilber, Ohvenol, Paraffinöl, Bromnaphthalin, Tetralin); hierauf schmilzt man alle Öffnungen bis auf eine zu, die mit der Luftpumpe verbunden wird. Das Tensimeter wird hierauf in horizontaler Lage möglichst weitgehend ausgepumpt, von der Pumpe abgeschmolzen und etwa eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Während

¹⁾ Vgl. u. a. Raoult, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 2, 353 (1888); Beckmann, *daselbst* 4, 534 (1889); Woring, *daselbst* 34, 257 (1900); Emden, *Wied. Ann.* 31, 145 (1887); Dieterici, *daselbst* 68, 858 (1889); Thiesen u. Scheel, *Abh. d. physik.-techn. Reichsanstalt* 3, 71.

²⁾ *Zeitschr. f. physik. Chem.* 51, 225 (1905); Speranskij, *ebenda* 46, 70 (1903).

³⁾ Vgl. Frowein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 1, 1 (1887); 17, 52 (1895).

dieser Zeit sowie beim Auspumpen ist es ratsam, den Flüssigkeitsbehälter in einer Kältemischung zu kühlen. Wenn der Apparat sich in horizontaler Lage befindet, sammelt sich die Manometerflüssigkeit in den Erweiterungen des Manometerrohres an, so daß die noch vorhandene Luft im ganzen Apparat den gleichen Druck annimmt. Das Tensimeter wird jetzt senkrecht gerichtet und in den Thermostaten gebracht, wo sich nach einiger Zeit die dem Dampfdruck der wässerigen Lösung entsprechende Niveaudifferenz im Manometer einstellt. Durch Neigen kann das Manometer beliebig empfindlich gemacht werden (S. 176). Auch kann man die Trockenkammern und die Flüssigkeitsräume durch je einen (gut schließenden!) Hahn verbinden, welcher während des Auspumpens offen ist, nach dem Auspumpen aber geschlossen wird; das Auspumpen kann dann in vertikaler Lage geschehen, so daß die Erweiterungen überflüssig sind. An Stelle des Hahns kann auch ein einfaches Verbindungsrohr dienen, welches nach dem Auspumpen zugeschmolzen wird, endlich der S. 225, Anm. 4 erwähnte Quecksilberschluß.

Soll die Indikatorflüssigkeit nicht an den Wasserdampf angrenzen, so schaltet man Quecksilber zwischen beide¹⁾.

Ist ein passendes Absorptionsmittel für die Flüssigkeitsdämpfe nicht bekannt, so kann man sich durch sehr energisches Kühlen der einen Kugel (Äther und feste Kohlensäure) helfen, vgl. S. 223, Fig. 138. Den Betrag der Luftkorrektur ermittelt man, indem man beide Kammern mit Äther und fester Kohlensäure abkühlt und den Manometerstand abliest.

Das Differentialtensimeter dient natürlich auch zur Messung des Druckes gasförmiger Stoffe, die mit festen Stoffen im Gleichgewicht sind, z. B. des Dampfdrucks kristallwasserhaltiger Salze. Die festen Stoffe müssen möglichst fein gepulvert angewandt werden; es muß ferner für die genügende Anzahl „Phasen“ gesorgt sein²⁾. (Vgl. Löslichkeit fester Stoffe in Gasen.)

Sind etwas höhere Drucke zu messen und kann man deshalb — oder aus anderen Gründen — das Manometer nicht mit in das Temperaturbad setzen, so erfolgt oberhalb Zimmertemperatur Destillation der Substanz in das Manometer. Dies kann man dadurch verhüten, daß man zunächst etwa ein Quarz- oder Glasfedermanometer nach S. 175 im Bad direkt an das Substanzgefäß anschließt und von ihm aus durch

¹⁾ Johnston, Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 330 (1908), Schottky, ebenda 64, 433 (1908).

²⁾ Über dynamische Messungen siehe Linebarger, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 500 (1894).

Luft — eventl. komprimierte — den Druck auf das Hauptmanometer überträgt, das dann so einzustellen ist, daß das Hilfsinstrument immer auf Null einsteht. In vielen Fällen wird man als solches auch ein kleines Manometer nach Fig. 164 benutzen können, dessen Schenkel mit (hier nur angedeuteter) kurzer Teilung versehen und in der Biegung durch einen „versenkten Hahn“ trennbar sind, vermittels dessen vorsichtige Einstellung möglich ist¹⁾.

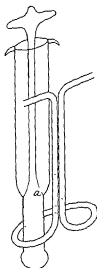


Fig. 164.

Indirekte statische Methoden. Bei wässrigen Flüssigkeiten kann man den Druck des Wasserdampfes nach den hygrometrischen Methoden (Taupunkt, Haarhygrometer) bestimmen, oder die Gewichtszunahme, die ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erfährt, wenn er in einem Vakuum neben der zu untersuchenden Flüssigkeit längere Zeit steht²⁾.

Dynamische Methode, Siedepunkt. Haupterfordernis der Abwesenheit erheblicher konstanter Fehler in den Siedepunktsbestimmungen ist, daß Thermometer, Flüssigkeit und Dampf die gleiche Temperatur haben und daß die in unmittelbarer Berührung mit Flüssigkeit und Thermometer befindliche Dampfschicht frei von flüchtigen Verunreinigungen ist³⁾.

Das Thermometer steht durch Strahlung und Leitung in ständigem Wärmeaustausch mit der Außenwelt; es wird also im allgemeinen nur dann die Temperatur der Umgebung annehmen, wenn die Wärmezufuhr und -abfuhr groß ist, also wenn die Flüssigkeit rasch verdampft, wenn die Thermometerkugel mit der verdampften Flüssigkeit direkt in Berührung steht, und wenn der Austausch des Thermometers mit der Außenwelt auf ein Minimum reduziert ist.

Da gasfreie Flüssigkeiten sich häufig sehr weit überhitzen lassen und dann stoßweise sieden, wobei nur relativ schlechter Wärmeaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit stattfindet, so zeigt ein direkt in die siedende Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer leicht zu hohe

¹⁾ Das Hahnkuken ist hohl, unten offen und oben mit einem kleinen Loch versehen (a), damit die Luft voll passieren kann. Man kann solche Formen auch völlig mit Quecksilber dichten.

²⁾ Vgl. auch Müller-Erzbach, Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 138 (1892), Cumming, Journ. Chem. Soc. 95, 1772 (1910).

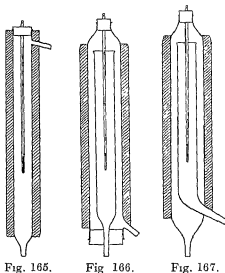
³⁾ Durch starkes Luftdurchleiten kann der „Siedepunkt“ stark heruntergedrückt werden. Kahlbaum, Ber. Chem. Ges. 18, 3152. Vgl. auch Löslichkeit von Flüssigkeiten in Gasen.

Temperatur an. Das beste Mittel, um Überhitzung zu vermeiden, besteht darin, die Flüssigkeit durch Ein- resp. Überleiten ihres eigenen Dampfes bis zur Siedetemperatur zu erhitzen.

Dies erreicht man am einfachsten dadurch, daß man das Thermometer in den Dampf der siedenden Flüssigkeit hineinbringt. Die zunächst auf dem Thermometer kondensierte Flüssigkeit wird weiterhin nur durch den nachströmenden Dampf erhitzt, und das Thermometer zeigt den Siedepunkt dieser auf der Thermometerkugel kondensierten Flüssigkeit an.

Der Dampfraum besteht im einfachsten Fall aus einem vertikalen Rohr, welches man besonders bei Siedetemperaturen von etwa 50° aufwärts mit einem Filz- (Fig. 165) oder Dampfmantel Fig. 166 und 167 (Kahlbaum), umgibt¹⁾. Als Schutz gegen direkte Bestrahlung des Thermometers durch die Heizflamme dienen Biegungen am Zuleitungsrohr, Asbestschirme, eine Lage Granaten im Siedegefäß oder im Dampfrohr, endlich das Umwickeln der Thermometerkugel mit Asbest oder Watte. Die Temperaturfehler, welche durch Überspritzen der siedenden Flüssigkeit resultieren, sind sehr klein, besonders wenn es sich um einheitliche Flüssigkeiten handelt, zudem ist diese Fehlerquelle häufig durch die Konstruktion des Dampfrohrs ohnehin vermieden.

Sofern nicht abdestilliert werden soll, muß der Dampf durch einen Kühler ständig kondensiert werden. Die alte, wenig wirksame Form des Liebig'schen Kühlers ist neuerdings durch viele andere von verschiedener Wirksamkeit ersetzt worden. Da bei gegebener Temperatur und Geschwindigkeit der Kühlflüssigkeit die Oberfläche der gekühlten Wand im Verhältnis zum Dampfraum in erster Linie wichtig ist, so hat man Vergrößerung dieses Verhältnisses angestrebt. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, den Kühler in den Dampf einzuhängen (Fig. 168)

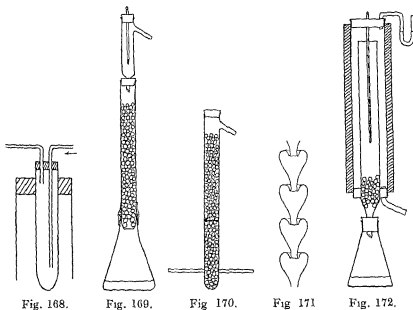


¹⁾ In den Fig. 165 bis 167, 172 und 176 deutet die Schraffierung einen Schutzmantel aus wärmeisolierendem Material an (Filz, Watte, Asbest, Luft, Dampf usw.).

und die Oberfläche zu vergrößern. Nach Friedrichs¹⁾ soll besonders günstig ein schraubenförmiger Mantel wirken, den man bei einem glatten Rohr durch Umgeben mit einer (geschlossenen) Glasspirale ersetzen kann.

Bei Rückflußkühlung soll das zurücktropfende Kondensat nicht in der Nähe des eingetauchten Thermometers eintreten. Dies läßt sich in beliebiger Weise erreichen.

Erheblich verunreinigte Flüssigkeiten müssen zuvor unter Benutzung von Dephlegmatoren fraktioniert werden²⁾. Ein sehr wirksamer, dabei einfach herzustellender Dephlegmator ist der Hempelsche³⁾ (Fig. 169).



Die Füllung besteht aus etwa 4 mm großen Glaskugeln. Zum Destillieren kleiner Flüssigkeitsmengen eignet er sich nicht, da an den Glasperlen nach Beendigung der Destillation eine ziemlich große Menge Flüssigkeit haften bleibt. Zum Fraktionieren kleiner Mengen bringt man daher die

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 20 (1920).

²⁾ Das Trennen von Flüssigkeiten, die konstant siedende Gemenge bilden, gelingt nur durch abwechselndes Fraktionieren bei zwei verschiedenen Drücken.

³⁾ Zeitsch. analyt. Chem. 20, 502 (1881), vgl. auch Young, Journ. Chem. Soc. 1899, 694, über die relative Wirksamkeit verschiedener Dephlegmatoren. Außerdem Youngs Monographie „Fractional Distillation“, London 1903. Ferner Paul u. Schantz, vgl. S. 249, Anm. 2 und besonders v. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation 1923 (Schimmel u. Co., Miltitz b. Leipzig).

Glasperlensäule direkt in das zylinderförmige Siedegefäß (Fig. 170) oder wendet den Youngschen „Birnen“-Dephlegmator an (Fig. 171¹⁾).

Auch bei genauen Siedepunktsbestimmungen fast reiner Flüssigkeiten wird man zur Sicherheit vor den Dampfraum einen Dephlegmator vorschalten. Der in Fig. 172 abgebildete Apparat, der sich jederzeit leicht herrichten läßt, kann z. B. zur Kontrolle des 100°-Punktes eines Thermometers dienen.

Die etwas abgeänderte Form²⁾ (Fig. 173) bietet durch den drehbaren Kühler den Vorteil, daß man abwechselnd fraktionieren und den Siedepunkt bestimmen kann.

Bei Flüssigkeiten, welche beim gewünschten Druck unterhalb der Zimmertemperatur siedend, ist es natürlich nicht statthaft, das Thermometer in den Dampfraum zu bringen, da sich auf dem Thermometer überhaupt keine Flüssigkeit kondensieren wird³⁾. Man muß dann das Thermometer in die Flüssigkeit tauchen (s. u. u.), oder das von Ramsay und Young⁴⁾ allgemein für dynamische Bestimmung des Dampfdrucks vorgeschlagene Verfahren anwenden (Fig. 174).

Bei diesem Verfahren wird ein Thermometer an der Kugel mit passendem, porösem Material, Baumwolle oder Asbest umwickelt, und mittels eines Stopfens luftdicht in eine Siederöhre *S* mit seitlichem Ansatz *r* gesetzt. Durch denselben Stopfen tritt das Rohr eines Hahntrichters *H*, dessen ausgezogene Spitze an der Thermometerkugel mündet. Man verbindet das Ansatzrohr *r* mit einer gekühlten Vorlage und

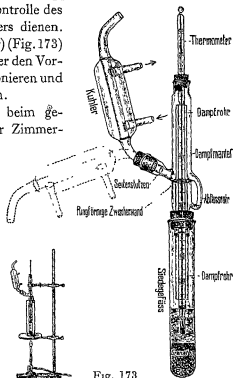


Fig. 173

¹⁾ Bei hochsiedenden Flüssigkeiten muß der Dephlegmator gut geschützt, eventuell von außen auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden. Andere Formen bei S. Young, Fractional Distillation, London 1903. McMillan

²⁾ Paul u. Schantz, Ber. chem. Ges. 47, 2285 (1914) und Arch. d. Pharm. 257, 124 (1919) Dasselbst ausführliches Vergleichsangaben.

³⁾ Ramsay, Ber. chem. Ges. 19, 2112.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 237 (1887)

einem größeren Raum, der als Windkessel dient, um etwaige Druckschwankungen aufzunehmen und setzt das Siedegefaß *S* in ein Bad, dessen Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit unter dem vorhandenen Druck liegt. Der Versuch wird so geleitet, daß man die Flüssigkeit in den Tropftrichter *H* bringt, die Umhüllung des Thermometers zunächst durch Öffnen des Hahnes vollständig benetzt, und dann

den Hahn so stellt, daß Flüssigkeit in demselben Maße Zutritt, wie sie langsam durch *r* abdestilliert (noch besser so, daß sie langsam von der Asbesthülle abtropft).

Die zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten müssen rein sein, da andernfalls der schwerer flüchtige Anteil sich in der porösen Umhüllung anreichert.

Ein für sehr kleine Mengen anscheinend recht brauchbares Verfahren haben Smith

und Menzies¹⁾ angegeben. Die Substanz (etwa 0,1 g oder weniger) wird in einen kleinen Ballon (Fig. 175)

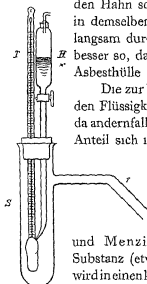


Fig. 174.

gebracht und, am Thermometer befestigt, in ein mit einer geeigneten

Flüssigkeit gefülltes Becherglas gebracht. Als Siedepunkt gilt die Temperatur des dauernden Austritts von Dampfblasen. Löst sich der Dampf in der Badflüssigkeit, so beobachtet man nicht das Austreten der Blasen, sondern die Einstellung auf eine markierte Stelle im Austrittsröhrchen. Als Korrektur zum Barometerstande ist die auf Quecksilber umgerechnete Höhe der Badflüssigkeit über dem Niveau im Röhrchen zu addieren. Die Dichten geeigneter Stoffe (Wasser, vgl. S. 185, Schwefelsäure 92,8 %, Paraffin, $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ 54,5 : 45,5) für verschiedene Temperaturen zeichnet man in ein Diagramm ein und kann damit die erforderliche Reduktion schnell ausführen.

Siedepunkte von Lösungen oder Gemengen. Bei Lösungen und Gemengen ist es nicht statthaft, das Thermometer in den Dampfraum zu

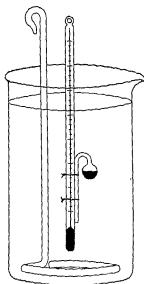


Fig. 175.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 494 (1911); Journ. Am. Chem. Soc. 32, 907 (1910). Über Fehlerquellen (Oberflächenspannung u. a.) vgl. das Original

bringen, da die Zusammensetzung der auf dem Thermometer sich niederschlagenden Flüssigkeit eine andere ist als die der ursprünglichen.

Der geeignetste Apparat ist der Fig. 176, da eine Überhitzung, sowie ein Auseinanderdestillieren der Komponenten relativ leicht vermieden werden kann. (Bei Dauerversuchen wird ein Rückflußkühler angebracht.) Durch gleichmäßiges kräftiges, fast sturmishes Sieden, durch eine genügend hohe Schicht (direkt nicht geheizter) Flüssigkeit, die vom Dampf durchsetzt wird, durch eine genügend hohe¹⁾ Schicht „Füllmaterial“, d. h. Glasperlen, Granaten, Platintetraeder (s. w. u.), welche die Dampfblasen verteilen, wird für gute Berührung zwischen Flüssigkeit und Dampf gesorgt. Bei kleiner Flamme pflegt kein richtiges Sieden, dagegen leicht Überhitzung und Temperaturungleichheit verschiedener Flüssigkeitspartien einzutreten. Richtiges Sieden erkennt man daran, daß weder eine recht bedeutende Veränderung der Heizflamme, noch Hinzufügen von weiterem Füllmaterial die Temperatur um mehr als einige Tausendstel Grad ändern²⁾.

Das Thermometer muß in die nicht siedende Flüssigkeit soweit eintauchen, daß die Kugel eben bedeckt ist.

Siederleichterer. Gegen das „Stoßen“ gasfreier Flüssigkeiten erweisen sich hineingebrachte Gasbläschen sehr wirksam: man leitet entweder einen langsamen Gasstrom durch eine feine Kapillare unter das Füllmaterial ein, oder bringt dorthin poröse lufthaltige Körper: an einem Ende zusammengeschmolzene Kapillarröhren, Bimsstein- oder Specksteinstückchen, Kügelchen aus (Platin-) Drahtnetz oder am besten „Platintetraeder“³⁾ nach Beckmann (Fig. 177). Eine Dampflocke als Siederleichterer hat neuerdings A. Körner⁴⁾ beschrieben. Alle diese Mittel verlieren im allgemeinen ihre Wirksamkeit, wenn das Sieden ein- oder einigemal unterbrochen wird.

Stets wirksam ist eine lokale starke Überhitzung, die durch Einschmelzen von Warzen aus gutleitendem Einschmelzglas, oder eines

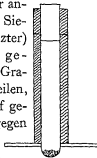


Fig. 176.



Fig. 177.

¹⁾ Eine zu hohe Schicht hindert dagegen die Vermischung der Flüssigkeit

²⁾ Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 248 (1896).

³⁾ Zur Herstellung wird Platinblech (100 cm² = 2 g) zu einem etwa 4 mm dicken Zylinder dicht zusammengerollt und diese Rolle in kurze Stückchen zerschnitten, wobei nach jedem Schnitt die Rolle 180° um ihre Längsachse gedreht wird. Diese „Platintetraeder“ sind wegen ihrer großen Oberfläche und guten Wärmeleitung gleichzeitig ein ausgezeichnetes Füllmaterial: eine 1 cm hohe Schicht ersetzt eine 5 cm hohe Schicht Glasperlen.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 637 (1909).

dicken Platinstiftes, in den Boden des Siedegefäßes (Beckmann) oder durch einen elektrisch geheizten etwa 3 mm langen, 0,04 mm dicken Platindraht (v. Zawidzki) erreicht wird. Die Art der Isolierung der beiden Platinzuführungsdrähte durch Glas ist aus Fig. 178 ersichtlich.

Bei gutleitenden wässrigen Lösungen können ausgezogene mit Quecksilber gefüllte dünnwandige Kapillarröhrchen als elektrische Siederleichterer dienen.

Druckmessung. Soll der Siedepunkt bei einem etwas anderen Druck als dem der Atmosphäre bestimmt werden, so muß der gasdicht abgeschlossene Apparat mit einer Pumpe und einem Manometer verbunden werden. Am geeignetsten ist hierfür das Fig. 178. Vakuummanometer (Fig. 86). Für sehr kleine Drucke resp. Druckdifferenzen verwendet man Öl als Indikatorflüssigkeit oder macht nach S. 176 das Manometer durch Neigen empfindlicher.

Das Manometer soll nicht zwischen Apparat und Pumpe liegen, weil es in diesem Falle leicht zu niedrig zeigen könnte¹⁾. In jedem Falle schalte man einen Windkessel von wenigstens zwei Liter Inhalt ein, nach folgendem Schema: Pumpe – Kessel – Apparat – Manometer.

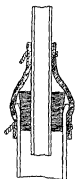


Fig. 179.

Die gasdichte Verbindung der einzelnen Teile des zusammengesetzten Apparates ist häufig nicht ganz leicht zu erreichen. Soweit zugänglich, wird der Apparat aus einem Stück hergestellt, resp. die einzelnen Teile miteinander verblasen.

Gute Gummistopfen, besonders wenn sie mit einem Gummisaughütchen versehen werden (Fig. 179), schließen gut, werden jedoch von vielen Dämpfen angegriffen. Um den Angriff zu verlangsamen, bedeckt man das dem Dampfe zugekehrte Ende des Stopfens mit



Fig. 180

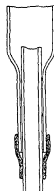


Fig. 181.

Platin- oder Goldfolie, mit einem Glimmerblättchen oder mit einer Asbestschicht. Das Goldblättchen soll so groß sein, daß es den Stopfen auch gegen die Rohrwand abschließt²⁾ (Fig. 180). Ebenso wie die Asbestschicht wirkt der in Fig. 181 abgebildete Verschuß durch Behinderung der Konvektion schützend. Auch dadurch, daß man die Kondensationsgrenze

¹⁾ Der Druck gleicht sich selbst bei ziemlich weiten Röhren unter Umständen nur langsam aus. Vgl. Knudsen, Ann. d. Physik (4), 28, 75 (1909), v. Rechenberg, Journ. pr. Chem. (2), 79, 475 (1909).

²⁾ Siehe auch Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 620 (1904).

der Dämpfe bis 2 cm unterhalb des Stopfens legt, im Notfall durch eine sehr lange und enge Kapillare einen langsamen Luftstrom unter den Stopfen einleitet, kann man die Korrosion hintanhalten.

Den besten Verschuß gewahren in derartigen Fällen die allerdings ziemlich subtilen Glasschliffe (eventuell mit Quecksilberdichtung). Korkstopfen schließen nur dann gasdicht, wenn sie mit geschmolzenem Harzkitt übergossen werden.

Reduktion auf Normaldruck. Innerhalb enger Grenzen hängt der Siedepunkt vom Druck in relativ einfacher Weise ab, nämlich nach der Formel

$$\Delta t = a \cdot \theta$$

in der Δt die Differenz gegen den normalen Siedepunkt θ bei 760 mm für je 1 mm ist und der Siedepunkt θ in absolutem Werte gerechnet wird (also für Wasser $\theta = 373$). Die Größe a variiert von Stoff zu Stoff relativ wenig, und man kann sie

mit praktisch ausreichender Genauigkeit zu $1 \cdot 10^{-4}$ annehmen¹⁾

Um den Druck 760 mm genau einzustellen, bedient man sich eines Manostaten.

Manostaten. Die automatische Aufrechterhaltung eines bestimmten Luftdruckes in abgeschlossenen Apparaten — z. B. für Sieden unter bestimmten Drucken — läßt sich in einfacher Weise mittels elektrischer Kontakte an dem Manometerquecksilber bewirken²⁾ (Fig. 182).

Das vor einer Skala liegende Manometerrohr AA ist mit drei Platinkontakten a, b, c versehen, die in zentrisch liegende Spitzen endigen. Daran schließt sich der Windkessel K , welcher zur Dämpfung der Regulierungsschwankungen bestimmt und mit zwei weiteren Rohransätzen

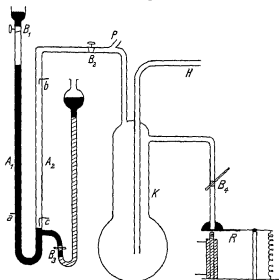


Fig. 182.

¹⁾ Diese von Crafts, Ber. d. Chem. Ges. 20, 709 (1887), aufgefundene Regel begründet sich theoretisch auf die Formel von Clapeyron-Clausius und die Regel von Trouton.

²⁾ Vgl. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 612 (1910). Die Rohrverbindungen sind hier alle starr gezeichnet.

versehen ist. Diese führen zum Hauptapparat (H) und zum Regulator R . R besteht aus einem kleinen Elektromagneten, dessen obere Ankerseite mit weichem Kautschuk belegt ist und gegen das quer abgeschnittene und entweder verdickte oder zugeschärfte Rohrende drückt. Die Magnetwicklung bildet mit einer passenden Stromquelle und den Kontakten a und c (für Unterdruck) einen Stromkreis¹⁾. Man schließt zunächst den Hahn B_2 und treibt aus A_1 durch Heben der Quecksilberbirne die Luft aus, schließt dann B_1 , wobei darüber eine kleine Menge Quecksilber zurückbleiben soll, und senkt die Birne. Wird jetzt nach Öffnen von B_2 und event. Schließen von B_3 bei P ständig abgesaugt, so steigt das Niveau in A_2 und man stellt die gewünschte Druckdifferenz A_1A_2 durch Einlassen von Quecksilber derart ein, daß a stets eintaucht, c eben berührt (wie in der Figur). Wird nun der Stromkreis eingeschaltet, so arbeitet der Regulator dauernd unter Aufrechterhaltung des eingestellten Druckes; Luft tritt ein, sobald zu starke Saugwirkung bei c Kontakt verursacht. Die Eintrittsgeschwindigkeit drosselt man mittels des Hahnes B_4 . Man kann auch B_1 offen lassen; dann sind die Kontakte a und b zu benutzen. Für Überdruck (von P her) bleibt B_2 gleichfalls offen, es werden a und c benutzt, jedoch muß jetzt c stets eintauchen und Stromschluß bei a erfolgen.²⁾ In diesem Falle legt man die Luftöffnung, welche jetzt dem Austritte dient, auf die andere Seite der Regulatorfeder, die kräftig genug vom Magneten gehalten werden muß, um dem Druck zu widerstehen.

Falls man mit Relais (Kapitel 14) arbeitet, welches sowohl Ruhewie Arbeitsschaltung hat, braucht man nur zwei Kontakte.

Die Einrichtung erlaubt auf etwa 0,2 mm Hg genau zu arbeiten. Dies fällt erst bei kleinen Drucken (unterhalb 50 mm Hg) merklich ins Gewicht, indem dann, falls der Windkessel nicht genug dämpft, das Thermometer sich nicht fest einstellt, sondern oszilliert.

Größere Präzision erreicht man durch den allerdings komplizierteren Apparat von Beckmann³⁾.

Die Genauigkeit einer Siedepunktsbestimmung ist im allgemeinen durch die Fehler einer Temperaturbestimmung (in erster Linie herausragender Faden) begrenzt und kann bei einheitlichen Flüssigkeiten im

¹⁾ Empfehlenswert ist Zwischenschaltung eines Relais, das seinerseits erst im Starkstromkreise R betätigt

²⁾ Für große Überdrucke kann man noch einen vierten Kontakt oben in A_1 anbringen.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 565 (1912). Vgl. auch Wade, Journ. Chem. Soc. 99, 984 (1911); Rose Innes, ebenda 81, 682 (1902); Burt, ebenda 85, 1339 (1904); Speyers, Journ. Phys. Chem. 1, 766 (1898).

gunstigen Fall auf etwa $0,01^{\circ}$ geschätzt werden, unabhängig davon, ob die Thermometerkugel sich im Dampf oder in der siedenden Flüssigkeit befindet. Bei Lösungen und Gemengen ist der Fehler (wegen der Fraktionierung) um so größer, je geringer der Anteil der leichter flüchtigen Komponente ist und je verschiedener die Siedepunkte der Bestandteile sind. Siedepunktunterschiede können häufig erheblich genauer bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Teildruckes der Bestandteile eines Gemenges muß außer dem Totaldampfdruck auch die molare Zusammensetzung des Dampfes bekannt sein. Vgl. das Kapitel über Löslichkeit.

Vakuumdestillation. Die Hauptaufgabe bei Apparaten für Destillation unter vermindertem Druck ist, die Vorlage ohne Unterbrechung des Prozesses auszuwechseln¹⁾. Beim Versuche befolge man, wenn die genaue Kenntnis des Druckes verlangt wird, das S. 252 angegebene Schaltungsschema.

Schmelzpunkt und Gefrierpunkt²⁾. Bei Stoffen, deren Schmelze dieselbe Zusammensetzung hat wie die feste Phase — z. B. bei allen einheitlichen Stoffen — fallen Schmelzpunkt und Gefrierpunkt zusammen; die Temperatur des freiwilligen Erstarrens ist nicht genau definiert, liegt aber manchmal beträchtlich unterhalb des Gefrierpunktes. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich zunächst nur auf einheitliche Stoffe.

Das bekannte, für kleine Substanzmengen in der organischen Praxis übliche Verfahren zur Bestimmung der Schmelzpunkte gibt nur bei genugenden Vorsichtsmaßregeln und bei mehrfacher Wiederholung einigermaßen richtige Werte (etwa $\pm 0,2^{\circ}$ – $0,5^{\circ}$). Luftbäder sind zu vermeiden. Als Badflüssigkeiten können Wasser, Paraffinöl, Paraffin, Schwefelsäure oder ein Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat dienen (vgl. S. 124). Die Badflüssigkeit muß in der Nähe des provisorisch bestimmten Schmelzpunktes unter ständigem Rühren langsam erwärmt werden. Die Röhrchen müssen aus möglichst dünnem Glase sein und etwa 1–2 mm inneren Durchmesser haben. Man wende wenig Substanz

¹⁾ Für diesen Zweck sind viele Anordnungen vorgeschlagen worden, man vgl. Fischer u. Harries, Ber. d. chem. Ges. 35, 2158 (1902); Krafft, Ber. d. chem. Ges. 38, 262 (1905); sowie die organisch-präparativen Lehrbücher, z. B. Gattermann oder Henle, ferner das Spezialwerk von Anschütz u. Reitter, „Destillation unter vermindertem Druck“, und die S. 248 zitierten Bücher von Young und v. Rechenberg.

²⁾ Vgl. u. a. Landolt, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 357 (1890) über die Genauigkeit der verschiedenen Methoden.

an, am besten nur so viel, daß einige Körnchen an der inneren Wand des Röhrchens haften¹⁾).

Statt des Röhrchens kann man zwei dünne, durch eine Klammer gehaltene Glasplättchen benutzen, zwischen die einige Substanzkörnchen eingeklemmt sind²⁾).

Eine weit größere Genauigkeit, die bei höheren Temperaturen nur durch die Thermometerfehler begrenzt wird, gestattet ein anderes Verfahren, bei welchem die Thermometerkugel in die zum Teil erstarrte Schmelze taucht. Die Substanz (von zirka 10 g aufwärts) wird in ein Probierröhrchen gebracht, in dessen Stopfen das Thermometer und der Rührer angebracht sind. Zunächst bestimmt man den Schmelzpunkt angenähert, indem man die Substanz durch Erhitzen nicht vollständig schmilzt, dann das Probierröhr in einen Luftmantel oder in ein Dewarsches Gefäß bringt und unter Rühren die Temperatur abliest. Der Schmelzpunkt ergibt sich dann häufig bereits mit einer hinreichenden Genauigkeit. Bei der eigentlichen Schmelzpunktsbestimmung verfährt man ebenso, nur taucht man das mit Luftmantel versehene Gefäß in ein Bad, dessen Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes liegt. Sehr gut eignet sich für diesen Zweck der Beckmannsche Gefrierapparat, vgl. Kap. 12. Bei sehr langsam erstarrenden Stoffen, ferner bei sehr genauen Bestimmungen, muß der Einfluß des Ruhrens und der Badtemperatur berücksichtigt werden. Näheres ist im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen zu finden.

Bei Schmelzen von großer Zähigkeit kann die Wärmeleitung schlecht sein. Es wird dann leicht eine falsche Temperatur gefunden, da man nicht ruhren kann. In solchen Fällen muß man sehr langsam arbeiten³⁾).

Schmelzpunktsbestimmungen bei hohen Temperaturen führt man mittels des Thermoelementes aus. Für Metalle eignet sich die „Drahtmethode“ von Holborn und Wien⁴⁾).

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von unreinen Stoffen und Lösungen. Thermische Analyse. Bei unreinen Stoffen ist der Erstarrungspunkt im allgemeinen nicht konstant, weil mit fortschreitender Erstarrung die Zusammensetzung eine Änderung erleidet.

¹⁾ Über eine Form des Badgefäßes ohne Rührer vgl. Thiele, Ber. d. chem. Ges. 40, 997 (1907).

²⁾ Kuhara u. Chikashigé, Zentralbl. 1900, I, 241.

³⁾ Vgl. darüber W. P. White, Am. Journ. of Science 28, 453, 474 (1909).

⁴⁾ Wied. Ann. 47, 132 (1892); Holborn u. Day, Drud. Ann. 2, 524 (1900); Loebe, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 592 (1907). — Über optische Bestimmungen vgl. Siedentopf, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 593 (1906), W. Biltz, Zeitschr. anorgan. Chem. 59, 273 (1908).

Ein recht genaues Verfahren, welches aus der dilatometrisch meßbaren Schmelzvolumänderung eines erheblich verunreinigten Stoffes den wahren Schmelzpunkt des reinen Stoffes zu berechnen erlaubt, beschrieb V. Ssobolewa¹⁾.

Unter Umständen kann man aus der Lage von Anfangs- und Enderstarrungspunkt (Schmelzpunkt) den Schmelzpunkt des reinen Stoffes ermitteln. Zur Feststellung dieser Werte benutzt man am besten einen Apparat mit willkürlich regelbaren Abkühlungsverhältnissen. Erfolgt die Abkühlung so langsam, daß das ins Versuchsobjekt eingesetzte Thermometer jedem Teile des Erstarrungsprozesses genau folgen kann, so stellt die zeitliche Veränderung des Thermometerstandes (langsam oder schnelles Sinken, Konstantbleiben) den Erstarrungsvorgang dar. Die Erstarrung eines unreinen Stoffes (einer Lösung) würde z. B. etwa eine Kurve wie Fig. 183 ergeben, in der *a* den Anfangs-, *b* den Enderstarrungspunkt bedeutet. Ein reiner Stoff wird ein fast horizontales Mittelstück geben. Neigung und Krümmung der Kurven bestimmen sich nach Erstarrungswärme, spezifischer Wärme und Erstarrungsgeschwindigkeit des Objektes und den Abkühlungsverhältnissen des Ofens, die demnach empirisch zu ermitteln sind. Der weitere Ausbau dieses von Frankenheim zuerst verwendeten Prinzips führt zu der Methode der „thermischen Analyse“ von Mehrstoffsystemen²⁾.

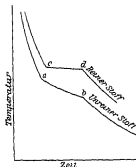


Fig 183

Druckeinfluß auf den Schmelzpunkt. Ein mit einfachen Mitteln durchführbares Verfahren, das bis zu mehr als 50 kg/cm² brauchbar ist, hat Bunsen³⁾ angegeben. Ein mit Langsteilung versehenes starkwandiges, enges Glasrohr *A* (etwa 30 cm lang und 0,2 mm weit) wird kalibriert und dann unten sorgfältig an ein weiteres, ebenfalls starkwandiges Rohr *B* (etwa 20 cm) angeschmolzen⁴⁾, welches unten umgebogen

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 75 (1903).

²⁾ Experimentelles über die zum Teil komplizierten Apparate bei Kurnakow, Zeitschr. anorgan. Chem. 42, 184 (1904); Tammann, ebenda 37, 303 (1903), D. u. d. Ann. 10, 879 (1903), Plato, Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 721 (1906); 58, 530 (1907); Stern, Diss. Leipzig (1908) u. Zeitschr. physik. Chem. 65, 607 (1909) Ausführliche Besprechung des Verfahrens bei Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, J. A. Barth, und bei Cohen u. Schut, Piezochemie, Leipzig 1919

³⁾ Pogg. Ann. 81, 561 (1850).

⁴⁾ Besser ist es, noch die Ansätze *A* und *C* aus *B* zu ziehen (Bunsen), wobei aber auf möglichst zylindrische Form von *A* zu achten ist.

ist und in ein etwas engeres, ebenfalls starkwandiges Röhrchen *C* ausläuft. *C* ist mit der Untersuchungssubstanz halb gefüllt, von da an folgt luftfreie Füllung mit Quecksilber bis zum Skalenanfang in *A*. Man taucht nun *C* und den unteren Teil von *B* in ein Bad bekannter Temperatur, in dem die Substanz schmilzt, darauf senkt man *B* tiefer ein, wodurch der Druck im Apparat gesteigert wird und Erhöhung des Schmelzpunktes der Substanz erfolgt. Man taucht nun *B* so tief ein, daß eben Schmelzung erfolgt, und liest den Druck in *A* ab, welches vorteilhaft von einem Mantel konstanter Temperatur umgeben ist. Der Druck ist proportional der Länge (unter Berücksichtigung der Kaliberfehler). Zum abgelesenen Druck ist noch die Quecksilberhöhe unter Berücksichtigung der mittleren Temperatur zu addieren. Diese ist stets gleich der Höhe, welche das Quecksilber im gefüllten Apparate bei 0° einnehmen würde.

Man füllt zunächst *B* und *C* ganz mit reinem Quecksilber, am besten warm, um die Luft von den Wänden zu entfernen, schmilzt erst dann *A* oben zu und öffnet nun *C*, das eine feine, kurze Spitze hat, taucht es unter die geschmolzene Substanz, saugt durch Erwärmen und Abkühlen von *B* davon eine passende Menge ein und schmilzt *C* sofort vorsichtig ab. Sodann öffnet man *A* nochmals, erwärmt *B*, bis das Quecksilber ganz oben steht, und läßt beim Abkühlen trockene Luft eintreten. Ist die Temperatur des normalen Schmelzpunktes ungefähr erreicht, so wird *A* ebenfalls gut verschmolzen. Der Apparat ist dann fertig vorbereitet.

Die erforderlichen Wandstärken bestimmen sich nach S. 240. Bei einer Weite von 5 mm soll *B* nicht unter 2 mm Wandstärke

Fig. 184.

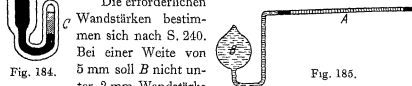


Fig. 185.

haben, *A* und *C* entsprechend weniger, um 100 Atmosphären auszuhalten.

Die Größenordnung der Schmelzpunkterhöhung durch Druck beträgt einige Hundertstel Grad pro Atmosphäre, und nach der Schmelztemperatur sind die Größenverhältnisse des Apparates zu wählen.

Eine wesentliche Verbesserung der Anordnung bewirkte de Visser¹⁾ dadurch, daß er das Quecksilber wegließ und den Apparat — das Manokryometer (Fig. 185) — nur mit der Untersuchungssubstanz füllte. In der geteilten Kapillare *A* befindet sich Luft, begrenzt beiderseits durch

¹⁾ Ref. Zeitschr. physik. Chem 9, 767 (1892).

Quecksilber, der übrige Raum B ist völlig mit der Substanz gefüllt. Man taucht nun B in ein Bad von genau bekannter Temperatur ein und beobachtet mit Hilfe der Luftsäulenlänge in A den Druck, bei welchem in B Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Substanz besteht. (Denn es wird bei konstanter das Schmelzen aufhören, sobald der dieser Temperatur entsprechende Schmelzdruck erreicht ist.) Hier wird also die erforderliche Ausdehnung wesentlich durch die Schmelzvolumänderung gewonnen, die weit größer ist als die thermische Ausdehnung von Quecksilber. Doch kann man wegen der Größe von B nicht so hohe Drucke erreichen wie mit Bunsens Apparat.

Höhere Drucke erfordern Kompressionsbomben. Anordnungen dieser Art sind beschrieben bei Tammann¹⁾ und zusammenfassend bei Cohen und Schut²⁾.

Änderung des spezifischen Volums beim Schmelzen. Man kann die Dichtekurven des festen und des flüssigen Stoffes einzeln als Temperaturfunktion bestimmen (vgl. thermische Ausdehnung, S. 230). Im Schmelzpunkt endet die Kurve des festen Stoffes, während die des flüssigen meist noch ein wenig in das Gebiet der Unterkühlung hinein beobachtet werden kann. Man erhält also zwei Kurven

$$v = v_0 \frac{1}{1 - k(t - t_0)} \quad v^1 = v_0^1 \frac{1}{1 - k^1(t - t_0)}$$

wo t_0 eine beliebige Bezugstemperatur bedeutet.

Daraus ergibt sich die Schmelzvolumänderung, wenn v der Schmelzpunkt ist, zu

$$v - v^1 = \Delta v = \frac{v_0}{1 - k(\tau - t_0)} - \frac{v_0^1}{1 - k^1(\tau - t_0)}.$$

Direkte Beobachtung von Δv ist auf dilatometrischem Wege (vgl. S. 230 ff.) möglich. Man bringt die Substanz in flüssigem Zustande in ein dem Manokryometer ähnliches, aber bei A offenes Gefäß und kühlt unter Beobachtung des Quecksilberstandes langsam ab. Am Schmelzpunkt erfolgt ein starker Gang des Fadens, nach völliger Erstarrung wieder eine Verlangsamung³⁾. Trägt man Skalenteile und Zeit in ein Diagramm ein, so ergibt sich ein Verlauf nach Fig. 186.

¹⁾ Kristallisieren und Schmelzen, s. oben.

²⁾ Piezochemie, Leipzig 1919, s. oben, vgl. ferner Puschin u. Grebenschtschikow, Zeitschr. physik. Chem. 113, 57 (1914)

³⁾ Man muß dafür sorgen, daß die Erstarrung vom unteren Teile des Gefäßes ausgeht und erst zuletzt in dem Skalenrohr eintritt, sonst können grobe Fehler auftreten.

Die Knicke sind nur dann scharf und der Abfall vollig senkrecht, wenn die Erstarrungswärme sehr rasch abgeleitet wird. Man wird deshalb besser das Gefäß flach mit dünner Substanzschicht wählen, statt kugelförmig, und den Thermostaten gut rühren. Man beobachtet den Kurvenverlauf, bis er wieder linear wird, und extrapoliert dann geradlinig auf den Moment, wo man das erste Auftreten von Kristallen beobachtet hat (Kurve 2, Fig. 186). Näheres, auch über rechnerische Behandlung solcher Fälle, im Kapitel 13 Kalorimetrie. Die Skalenteile des



Fig. 186.

Meßrohres kalibriert man in bezug auf das Volumen des Gefäßes.

Nach der Formel von Clausius und Clapeyron kann Δv aus Schmelzdruck und Schmelzwärme w berechnet, ferner $\Delta v : w$ direkt in einem Versuche ermittelt werden¹⁾. Näheres darüber wird beim „Eiskalorimeter“ besprochen.

Über ein Registrierverfahren nach dem Prinzip des Auftriebs vgl. Heß²⁾.

Umwandlungstemperatur. Dieser Name ist gebräuchlich für diejenige Temperatur, bei der eine feste Phase in eine andere feste Phase übergeht. Da dabei im allgemeinen jede Eigenschaft eine starke Änderung erfährt, so können alle meßbaren Eigenschaften, mechanische wie thermische, elektrische und optische, zur Auffindung einer Umwandlungstemperatur dienen.

Von den mechanischen eignen sich Dampfdruck und spezifisches Volum; die experimentellen Anordnungen kommen also im wesentlichen auf manometrische Einrichtungen und Dilatometer hinaus.

Thermische Messungen sind analog den Schmelzpunktsbestimmungen ausführbar. Mit Vorteil dient hierzu eine Anordnung, wie sie bei Gefrierdepressionsmessungen (Kap. 12) gebraucht wird, indem man zu dem zerteilten festen Stoff eine nicht losende Flüssigkeit zugibt, um den Wärmeaustausch mit dem Thermometer zu befördern³⁾.

Bei der Umwandlungstemperatur werden die Löslichkeiten identisch. Man kann also entweder die beiden Temperaturkurven der beiden Stoffe einzeln aufnehmen und ihren Schnittpunkt bestimmen oder die

¹⁾ Vgl. de Visser l. c.

²⁾ Verh. Phys. Ges. 7, 403 (1905).

³⁾ Vgl. Rothmund, Zeitschr. physik. Chem. 24, 705 (1897); Bellati u. Lussana, ebenda 9, 378 (1892); Richards u. Wells, Zeitschr. physik. Chem. 43, 405 (1903); 56, 348 (1906)

Temperatur ermitteln, bei der die beiden Phasen zugleich unter einer Lösung bestehen, ohne daß die eine zu-, die andere abnimmt (vgl. Kap. „Löslichkeit“).

Von elektrischen Eigenschaften kann man je nach Umständen elektromotorische Kraft (Kap. 15) oder Leitfähigkeit (Kap. 16) benützen, optische lassen sich mit Mikroskop¹⁾, Refraktometer usw. messen²⁾.

Der Druckeinfluß läßt sich wie beim Schmelzpunkt messen (vgl. Cohen und Schut l. c.), nur pflegen die Vorgänge langsamer zu erfolgen.

Kritische Temperatur. Von den drei kritischen Größen läßt sich die kritische Temperatur vermöge der charakteristischen Erscheinungen leicht beobachten. Der genauen Messung steht die Schwierigkeit entgegen, die fragliche, meist ziemlich hoch belegene Temperatur hinreichend gleichförmig und dauernd herzustellen, daß man sicher sein kann, daß das Thermometer und die Flüssigkeit die gleiche Temperatur besitzen.

Die Flüssigkeit wird in ein 2–3 mm weites, 3–4 cm langes Röhrchen eingeschlossen, das man zuerst in der Gestalt Fig. 187 auszieht, durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen luftfrei zu zwei Drittel mit der Flüssigkeit füllt und dann bei *a* abschmilzt. Zu diesem Zweck füllt man zunächst das Röhrchen fast vollständig mit Flüssigkeit, bringt diese durch eine untergestellte Flamme oder ein Bad zum Sieden und läßt die gewünschte Menge wegkochen, wobei man das Ende der Kapillare in einen Vorrat derselben Flüssigkeit oder unter Quecksilber tauchen läßt. Hierauf entfernt man die Heizung und wartet ab, bis sich im Röhrchen ein Unterdruck herstellt, was sich am Steigen der Flüssigkeit resp. des Quecksilbers in der Kapillare bemerkbar macht. In diesem Moment schmilzt man die Kapillare etwa bei *a* oder noch näher am Röhrchen mit Hilfe einer kleinen Flamme ab³⁾. Ein geringer Luftrest hat keinen erheblichen Einfluß.

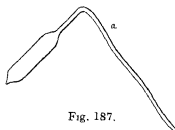


Fig. 187.

¹⁾ Ausführliches über Umwandlungstemperaturen bei van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896, S. 184. — van't Hoff, Ozeanische Salzablagerungen Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte 1, 112 (1901).

²⁾ Siedentopf, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 593 (1906). Andere optische Beobachtungen bei Wahl, Zeitschr. physik. Chem. 84, 187 (1913).

³⁾ Über andere Füllverfahren vgl. Teichner, Drud. Ann. 13, 595 (1904); Centnerszwer, Zeitschr. physik. Chem. 46, 444 (1903); 54, 689 (1906); Hein, Zeitschr. physik. Chem. 86, 400 (1914).

Hat man die Kapillare etwas dickwandig ausgezogen, so hält sie sehr hohe Drucke aus; auch die Röhre selbst braucht nicht sehr dickwandig zu sein, 0,7 mm sind völlig genügend. Man füllt mehrere Röhren, in denen man den von der Flüssigkeit erfüllten Bruchteil etwas verschieden, von einhalb bis drei Viertel, nimmt.

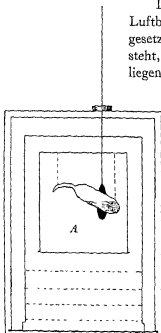


Fig 188

Die Erwärmung der Röhren erfolgt in einem Luftbade (Fig. 188), welches aus drei ineinandergesetzten Kästen aus Eisen oder Kupferblech besteht, die mit Fenstern aus Glimmer an gegenüberliegenden Seiten versehen sind, um die Beobachtung im Inneren zu gestatten. Der mittlere Kasten ist länger als der innere und trägt unten einige Drahtnetze, welche eine bessere Verteilung der Heizgase und damit eine Gleichheit der Temperatur bewirken. Diese beiden sind von einem dritten Kasten umgeben, der außen mit Asbestpappe bekleidet ist. Für den Luftwechsel sind auf dem oberen Boden einige mit Schiebern verschließbare Öffnungen vorgesehen, außerdem sind übereinanderliegende Dillen in den Kästen vorhanden, durch welche das Thermometer geht. Das Substanzröhrchen ist an zwei Glashaken¹⁾ im innersten Kasten befestigt. Geeignete Stopfen, die den höchsten Temperaturen widerstehen, lassen sich aus zusammengepreßtem Asbest herstellen, den

man vorher recht vollkommen mit Wasser oder Wasserglaslösung durchgeknetet hatte.

Bei sehr genauen Messungen muß das Luftbad durch ein Flüssigkeitsbad ersetzt werden; das Röhrchen wird dann an einer horizontalen Achse befestigt und in langsame Rotation versetzt. Durch vorheriges Erhitzen des Röhrchens in einem Reagensglas bis über die kritische Temperatur überzeugt man sich, ob es den erforderlichen Druck aushält. Gegen die unangenehmen Folgen einer Explosion im Flüssigkeitsbade schützt man sich durch vorgestellte dicke Glasplatten.

Für Temperaturen bis 250° hat Centnerszwer (s. o.) fein einstellbare, elektrisch geheizte Thermostaten beschrieben. (Flüssigkeit für

¹⁾ Draht bewirkt Schlierenbildung durch Wärmeableitung (Teichner).

die höchsten Temperaturen Rizinusöl, Temperaturänderung etwa $0,1^{\circ}$ pro Minute oder auch weniger.)

Man wiederholt die Beobachtung in dem gleichen Röhrchen einmal bei aufsteigender und absteigender Temperatur, wobei man das Verschwinden des Meniskus resp. das plötzliche Auftreten von Nebeln als Zeichen benutzt, und nimmt aus den Beobachtungen das Mittel; ebenso beobachtet man einige Röhrchen mit verschieden großer Füllung.

Theoretisch gesprochen sind diese Temperaturen nicht genau die kritische Temperatur, da die Flüssigkeit nur zufällig und ausnahmsweise in solcher Menge im Röhrchen vorhanden sein wird, daß der Inhalt dem kritischen Volum entspricht; meist wird das Volum etwas größer sein. Da aber bei der kritischen Temperatur die Isotherme in den Koordinaten von Druck p und Volum v die beistehende Gestalt, Fig. 189, hat, wo die Tangente im kritischen Punkt horizontal, d. h. parallel der Volumachse liegt,

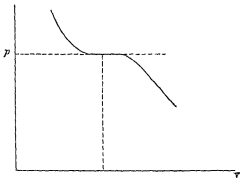


Fig. 189

so sieht man, daß eine relativ bedeutende Änderung des Volums nur eine sehr geringe Änderung des Druckes bedingt, denn beim kritischen Punkt selbst ist $\frac{dp}{dv} = 0$, d. h. die Änderung des Volums hat dort keinen Einfluß auf den Druck. Es genügt also eine annähernde Herstellung des kritischen Volums, um den Fehler in der kritischen Temperatur auf einen sehr kleinen Betrag zu reduzieren. (Der Leser zeichne sich auf Grund der vorhandenen Angaben die kritische Isotherme, z. B. der Kohlensäure, und bestimme den Betrag des Fehlers.)

Bei der Untersuchung von Lösungen, die, wegen der großen Empfindlichkeit der kritischen Temperatur gegen Zusätze, sowohl als Mittel zur Reinheitsprüfung wie auch unter Umständen¹⁾ als Methode zur Molargewichtsbestimmung des gelösten Stoffes benutzt werden kann, genügt dieses Verfahren nicht, da in diesen Fällen der Füllungsgrad sehr großen Einfluß auf das Resultat ausübt. Man muß dann entweder den Einfluß systematisch untersuchen, oder durch Probieren ermitteln, bei welcher Füllung der Meniskus gerade in der Mitte des Röhrchens

¹⁾ van't Hoff, Chem Weekbl. 1, 93 (1903); Centnerszwer, Zeitschr. physik. Chem. 46, 500 (1904); 55, 303 (1906), 60, 441 (1907); 61, 356 (1907).

erscheint (vgl. Centnerszwer¹⁾). Ferner muß für Rührung im Versuchsröhrchen gesorgt werden. Dies geschieht entweder so, daß man das Röhrchen im Bade an einem beweglichen Halter befestigt und um eine horizontale Achse drehbar macht (Centnerszwer), oder durch Benutzung eines elektromagnetischen oder magnetischen Rührers (Kuenen), der einfach aus einem in ein enges Glasröhrchen eingeschlossenen Eisenstäbchen besteht²⁾.

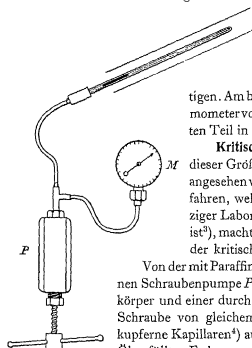


Fig. 190.

Am besten dienen abgekürzte Thermometer von je 50° Umfang, die zum größten Teil in dem Bade untergebracht sind.

Kritischer Druck. Die Bestimmung dieser Größe ist früher als sehr schwierig angesehen worden; das nachstehende Verfahren, welches von Altschul im Leipziger Laboratorium ausgearbeitet worden ist³⁾, macht die Messung bequemer als die der kritischen Temperatur.

Von der mit Paraffinöl vollständig gefüllten kleinen Schraubenpumpe *P*, die aus einem eisernen Hohlkörper und einer durch eine Stopfbuchse gedichteten Schraube von gleichem Metall besteht, gehen zwei kupferne Kapillaren⁴⁾ aus, von denen eine zu dem mit Öl gefüllten Federmanometer *M* führt, die andere mit einer etwa 30 cm langen, starkwandigen Glasröhre, am besten Jenaer Glas 59''' von 4 mm äußeren, 0,5 bis 1 mm inneren Durchmesser, verbunden ist. Die Glasröhre ist zur Hälfte luftfrei mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; darauf kommt ein 10 cm langer Quecksilberfaden. Sie wird in ein mit der Kupferkapillaren verlötetes Mundstück eingekittet, mit einer dünnwandigen Röhre von 1,5 bis 2 cm Weite umgeben und in schräger Stellung befestigt.

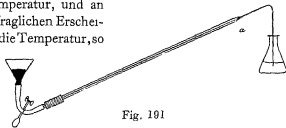
¹⁾ van't Hoff, Chem. Weekbl. 1, 93 (1903), Centnerszwer, Zeitschr. physik. Chem. 46, 500 (1904); 55, 303 (1906); 60, 441 (1907); 61, 356 (1907).

²⁾ Centnerszwer u. Pakalnect, Zeitschr. physik. Chem. 55, 303 (1905), Teichner, Drud. Ann. 13, 595 (1904).

³⁾ Zeitschr. physik. Chem. 11, 577 (1893).

⁴⁾ Betr. Festigkeit vgl. S. 240.

Nun gibt man durch Zuschrauben der Pumpe einen Druck, welcher etwas unter dem mutmaßlichen kritischen Werte liegt, und erhitzt die oberen 5–7 cm der Röhre durch einen untergestellten Brenner. Nach einiger Zeit tritt Dampf auf. Man erhitzt noch etwas weiter und erhöht langsam den Druck, indem man den Meniskus beobachtet. In dem Augenblicke, wo der kritische Druck erreicht ist, verschwindet der Meniskus, und vermindert man den Druck, so erscheint er beim kritischen Wert von neuem. Man kann den Versuch in kürzester Zeit viele Male wiederholen und aus den Ablesungen das Mittel nehmen. Auf die Regelung der Temperatur braucht man keine Sorgfalt zu verwenden; ist die Spitze der Röhre nur oberhalb der kritischen Temperatur, so gibt es, da der untere Teil der Röhre kalt ist, notwendig an irgendeiner Stelle genau die kritische Temperatur, und an dieser Stelle treten die fraglichen Erscheinungen auf. Ändert sich die Temperatur, so wandert diese Stelle in der Röhre an einen anderen Punkt, im übrigen bleiben alle Erscheinungen ungeändert.



Bei Lösungen ist das Volum von Einfluß, wie bei der Temperaturbestimmung (vgl. Centnerszwer und Pakalneet, l. c.).

Das Füllen und Einkitten der Röhre geschieht am bequemsten auf folgende Weise. Die Röhre wird an dem einen Ende zu einer etwa 10 cm langen, dünnen Kapillare ausgezogen, die über einer kleinen Flamme umgebogen wird; der Schnitttrand des anderen Endes wird rund geschmolzen. Hierauf versieht man dieses Ende mit einem Mantel von Kitt (Siegellack, Compoundmasse, Schellack-Kassiaöl), so daß das Rohr noch eben in das Mundstück paßt. An der Mündung des Rohres bleibt hierbei ein etwa $\frac{1}{4}$ cm breiter Ring frei von Kitt. Hierauf füllt man das Rohr in der Fig. 191 angedeuteten Vorrichtung zunächst vollständig mit Quecksilber und saugt dann durch Senken des Quecksilbertrichters die zu untersuchende (frisch destillierte) Flüssigkeit langsam ins Rohr. Sobald die gewünschte Menge aufgesaugt ist, schmilzt man die Röhre bei *a* ab, was leicht gelingt, da im Rohr Unterdruck herrscht. Wenn der Dampf sich vollständig kondensiert hat, löst man die Verbindung mit dem Gummischlauch und entfernt mittels eines Platindrahtes oder eines Glasfadens etwa 1 cm der Quecksilbersäule. (Durch diese Luftsäule wird die Zerstörung des Lots zwischen Kupferkapillare und Mundstück durch austretendes Quecksilber vermieden.) Man schiebt das so

vorbereitete Rohr in das Mundstück und bringt den Kitt durch vorsichtiges Erhitzen des Mundstücks (von *a* anfangend, Fig. 192) zum Schmelzen. Das Innere des Mundstücks muß vorher durch Auswischen mit Fließpapier vollständig von Paraffinöl befreit werden.

Noch mehr Sicherheit gegen Hinausdrücken und Springen des Versuchsrohres aus der Hülse gewährt das von Hulett¹⁾ benutzte Verfahren, welches durch Fig. 193 angedeutet ist. Der Kitt sitzt nur an

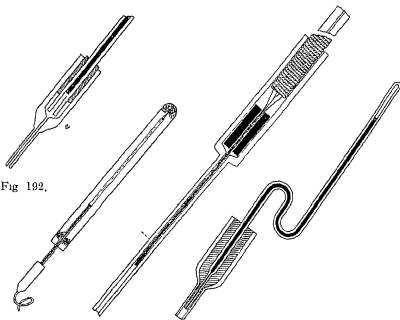


Fig. 192.

Fig. 194.

Fig. 193.

Fig. 195.

einem kapillaren Endstück, zu welchem das Rohr vorher ausgezogen worden ist; weiterhin ist das Rohr nur mit einem Faden soweit umwickelt, daß es knapp in die Hülse hineinpaßt, welche nur um 1 mm weiter ist als das Rohr. So behandelte Röhren der S. 264 genannten Art vertragen 500 Atmosphären inneren Druck.

Das Heizrohr (Fig. 194) ist oben geschlossen; das Kapillarrohr wird oben und unten durch Asbest vor direkter Berührung mit dem Heizrohr geschützt. Will man gegen Eintritt von Öl in das Versuchsrohr ganz gesichert sein, so gibt man diesem eine doppelte Biegung²⁾ (Fig. 195).

¹⁾ Hulett, Zeitschr. phys. Chem. 28, 629 (1899).

²⁾ Centnerszwer u. Pakalneet l. c.

Kritisches Volum. Man kann ein einfaches direktes Verfahren von Centnerszwer benutzen¹⁾, das die gleiche Grundlage hat wie die Bestimmung der orthobaren Dichten nach Young (vgl. S. 236), und für einige Temperaturen in der Nähe der kritischen die Dichten beider Phasen bestimmen. Geradlinige Extrapolation der Mittellinie bis zum Schnittpunkt mit den Ordinaten der kritischen Temperatur liefert dann den gesuchten Wert, da erfahrungsgemäß²⁾ die Mittel der korrespondierenden Dichten auf einer Geraden liegen.

Eine sehr einfache, ohne Druckpumpe arbeitende Anordnung für ganz kleine Mengen hat Benedicks³⁾ beschrieben.

Zehntes Kapitel

Innere Reibung, Oberflächenspannung und Diffusion

Innere Reibung. Das aus einer langen Kapillarröhre ausfließende Flüssigkeitsvolum v ist gegeben durch

$$v = \frac{\pi p r^4 t}{8 \varrho l}$$

wo $\pi = 3 \cdot 1416$, p der Druck, r der Radius und l die Länge der Röhre, t die Zeit ist; ϱ ist ein von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängiger Faktor, welcher der Reibungskoeffizient heißt. Dieser bestimmt sich demnach aus der Gleichung

$$\varrho = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$

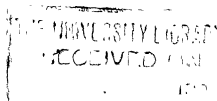
und ergibt sich in absolutem Maße, wenn man den Druck in $\text{Erg} \times \text{cm}^{-3}$, den Radius und die Länge in cm, das Volum in cm^3 und die Zeit in Sekunden ausdrückt. Seine Dimension ist die eines Druckes, multipliziert mit einer Zeit, oder $[e t^{-3} t]$. Gesetz von Hagen-Poiseuille.

Strömt die Flüssigkeit unter dem Einfluß ihres eigenen Gewichts, so ist p durch gdh zu ersetzen; in diesem Ausdruck bedeutet g die Schwerebeschleunigung = 981; d die Dichte und h die mittlere Niveaudifferenz.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 49, 190, 1904.

²⁾ E. Mathias, C. R., 115, 35 (1892).

³⁾ Phys. Zeitschr. 11, 547 (1910).



Da die Flüssigkeit streng genommen nicht mit der Geschwindigkeit Null das Rohr verläßt (wie es bei der Ableitung der obigen Formel angenommen wurde), so muß für die kinetische Energie ein Korrektionsglied angefügt werden. Die vollständige Formel lautet¹⁾

$$v_1 = \frac{\pi p r^4 l}{8 \eta l} - \frac{v d}{8 \pi l} = \eta \left(1 - \frac{1}{64} \frac{p d}{\eta l} \right).$$

Bei der praktischen Bestimmung hat man sich zu bemühen, das Korrektionsglied möglichst klein zu machen. Man wählt also kleine Drucke, lange und enge Kapillaren. Allzu enge Kapillaren darf man andererseits nicht nehmen, weil sich sonst der Einfluß suspendierter testeter Partikelchen störend geltend macht. Aus dem gleichen Grunde sind gerade, vertikale Kapillaren allen anderen Formen vorzuziehen.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung des Korrektionsgliedes zu geben, sei erwähnt, daß die Korrektur bei Wasser, das bei einer Niveaudifferenz von 10 cm durch eine 10 cm lange Kapillare von 0,5 mm Durchmesser strömt, etwa 0,6 %, bei Äther dagegen 7 % beträgt²⁾. (Über die Zeitmessung sowie die Bestimmung der Röhrenweite siehe weiter unten.)

Relative Reibung. Weit häufiger wird in unserem Gebiet die „relative Reibung“ gemessen, indem man die Reibung des Wassers bei 0° (oder bei der Versuchstemperatur) als Einheit setzt.

Ein geeigneter Apparat, welcher seit einer Reihe von Jahren im Leipziger Laboratorium benutzt wird, findet sich in Fig. 196 abgebildet. Die Kapillare ist *bd*, und die Flüssigkeit fließt unter ihrem eigenen Druck aus. Man füllt bei *f* eine genau gemessene Menge ein, saugt bei *a*, bis die Flüssigkeit bis über die Marke *c* gestiegen ist, und läßt ausfließen, bis die Flüssigkeit durch die Marke *d* tritt. Ist t_0 die Ausflußzeit von *c* bis *d* der Normalflüssigkeit, deren spezifisches Gewicht s_0 und deren

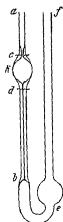


Fig. 196.

¹⁾ Wilberforce, Phil. Mag. (5), 31, 407 (1891), vgl. dazu Bingham, Zeitschr. physik. Chem. 80, 670 (1912)

²⁾ Soll sie bei Wasser unterhalb 0,1 % bleiben, so darf unter sonst gleichen Verhältnissen der Durchmesser 0,2 mm nicht überschreiten, was nicht anzuraten ist. Die Korrektur fällt weg, wenn der Ausfluß nicht frei in Luft, sondern, wie bei praktischen Anwendungen jetzt wohl allgemein, in ein größeres Flüssigkeitsvolumen wirbelfrei erfolgt. Über Wirbel und damit verbundene Turbulenz, welche Ungültigkeit des Gesetzes von Hagen-Poiseuille bewirkt, vgl. etwa L. Schiller, Phys. Zeitschr. 22, 523 (1921), 23, 14 (1922), Forsch. Arb. a. d. Geb. d. Ing.-Wesens, Heft 248 (1922), Zeitschr. f. techn. Phys. 3, 35 (1922).

Reibungskoeffizient η_0 ist, so verhalten sich die entsprechenden Werte t , s und η für irgendeine andere Flüssigkeit wie $\eta : \eta_0 = \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}$ oder es ist

$$\eta = \eta_0 \frac{s t}{s_0 t_0}$$

wo man für η_0 entweder den anderweit bekannten absoluten Wert oder, falls relative Bestimmungen beabsichtigt sind, die Einheit setzt.

Die oben erwähnte Korrektur für kinetische Energie kommt bei diesem Eichverfahren nur als Differenz für beide Flüssigkeiten zur Geltung. Die Eichflüssigkeit wählt man so, daß $\eta : \eta_0$ etwa zwischen 0,5 und 2, allenfalls auch 0,3 und 3 liegt.

Für die Zeitbestimmung dienen sehr bequem „Stoppuhren“, d. h. Chronometer mit langem Sekundenzeiger in Taschenuhrform, wie sie für Zeitbestimmungen bei Wettrennen in den Handel kommen. Sie sind mit einem Mechanismus versehen, durch welchen auf Drücken oder Schieben eines Knopfes der Sekundenzeiger ausgelöst und auf ein zweites Drücken oder entgegengesetztes Schieben festgehalten wird. Ein dritter Griff bringt den Zeiger wieder auf Null zurück. Das Zifferblatt ist in funktel Sekunden geteilt, die ganzen Minuten werden an einem zweiten kleinen Zeiger abgelesen¹⁾.

Die Kapillare ist etwa 10–12 cm lang zu nehmen, und die Kugel so groß, daß die Ausflußzeit nicht unter 100 Sekunden beträgt. 2–3 cm werden meist passend sein, wenn die Zähigkeit nicht zu klein ist. Für das oben (S. 268) gegebene Beispiel des Wassers ergibt dies einen Rohrdurchmesser von 0,5 mm.

Die Verbindungsstelle d darf keine Einschnürung haben; bei c darf kein Flüssigkeitstropfen sein. Der Apparat wird durch Parallelstellen zu einem Lot in zwei Sechrichtungen vertikal gestellt. In den meisten Fällen genügt diese grobe Justierung vollkommen. Eine kleine Neigung schadet nicht, wenn sie für alle Versuche konstant ist.

Größere Sicherheit in der Vertikalstellung gewährt ein Hangerahmen nach Fig. 197, in den das Rohr mittels Fußklemme K und Drehklappe D fest eingesetzt wird, und der mit einer Spitze S auf der Pflanne

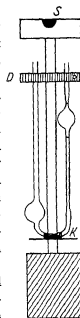


Fig. 197.

¹⁾ Neuere Formen haben einen Doppelzeiger („splitting index“), von dem beim Arretieren nur die eine Hälfte stehen bleibt, während die andere weiterläuft. Ein letzter Druck vereiniget beide Teile wieder.

eines horizontal eingespannten Tragarmes ruht. Das unten angebrachte Gewicht sei nicht unter $1\frac{1}{2}$ kg schwer¹⁾).

Staub und suspendierte Teilchen, welche den älteren Forschern auf diesem Gebiete bei den von ihnen angewendeten engen, horizontalen Röhren und hohen Drucken viel zu schaffen machten, üben bei dem angegebenen Apparate nur in groben Fällen einen Einfluß aus.

In manchen Fällen muß man auf direkte Beobachtung verzichten, z. B. wenn die Reibung einer komprimierten Flüssigkeit untersucht werden soll (s. u.). Man kann dann häufig die Zeit automatisch registrieren, indem man als treibende Kraft Quecksilber anwendet, das im Fließen elektrische Kontakte betätigt. Diese schalten dann eine Zeitmeßvorrichtung, z. B. die Luxsche automatische Stoppuhr, ein und aus²⁾. Quecksilber als Treibmittel ist bei der Bestimmung der Gasreibung in Kapillarröhren vielfach benutzt worden³⁾.

Für sehr zähe Flüssigkeiten sind meist andere Methoden in Gebrauch, besonders die der freifallenden Kugel⁴⁾ und ihre Umkehrung, die der aufsteigenden Gasblase⁵⁾. Unter sonst gleichen Umständen ist die Bewegungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung. Sehr zähe Stoffe, wie Pech und manche Quellungskolloide, zeigen die Erscheinung der Relaxation, welche sich als Abhängigkeit der inneren Reibung von Zeit und Größe der Beanspruchung äußert und beachtet werden muß⁶⁾.

Ob eine solche Komplikation besteht, zeigt die Prüfung der Abhängigkeit des Koeffizienten η vom treibenden Drucke⁷⁾.

¹⁾ Eine andere Anordnung bei de Jong, Rec. 42, 1 (1923). Dasselbst auch Diskussion der erreichbaren Genauigkeit. Über diese sowie über Präzisionsmessungen vgl. ferner Grüneisen, Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanst. 4, 151 (1906); Bingham, Zeitschr. physik. Chem. 80, 670 (1912); Washburn u. Williams, Journ. Am. Chem. Soc. 35, 739 (1913).

²⁾ Lux, Mech. Zeitung 1911, 57. Über andere Anordnungen vgl. Beck, Zeitschr. physik. Chem. 58, 421 (1907); Faust, ebenda 86, 479 (1914).

³⁾ Näheres über diese z. B. bei Verschaffelt, Versl. Ak. Wet. Amsterdam 24, 770 ff. 1916.

⁴⁾ R. Ladenburg, Ann. d. Physik (4), 22, 287, 23, 447, 27, 157; Gibson u. Jacobs, Ref. Phys. Ber. 1, 1468 (1920).

⁵⁾ Vgl. Ladenburg l. c.

⁶⁾ Vgl. etwa Reiger, Physik. Zeitschr. 2, 213 (1901); Ann. d. Phys. (4), 19, 985 (1906).

⁷⁾ Vgl. Freundlich u. Schalek, Zeitschr. physik. Chem. 108, 153 (1924); Wo. Ostwald, ebenda 111, 62 (1924).

Besteht die Gefahr der Verdampfung z. B. bei Lösungen, so leistet der Apparat Fig. 198 gute Dienste¹⁾.

Man preßt von *a* her nach Öffnung der Hähne *d* und *d* die Flüssigkeit in die Kugel, schließt beide und läßt den Auslauf beginnen, indem man den Hahn *c* auf Kommunikation stellt. Der obere Teil des Apparates Fig. 198 kann, in kleiner Form (Fig. 199) für sich angefertigt,

direkt als Aufsatz für gewöhnliche Reibungsrohren verwendet werden. Man schiebt dann kurze Schlauchenden über die Rohrteile. Dreiwegbohrung des mittleren Hahns macht den linken entbehrlich.

Einen Apparat für gleiche Zwecke mit auswechselbaren Kapillarröhren, bei dem aber die genaue Vertikaljustierung Schwierigkeiten macht, hat Kurzmann²⁾ beschrieben.

Die innere Reibung ändert sich sehr schnell mit der Temperatur, durchschnittlich um 1–2 % für jeden Grad. Es ist dies beiläufig derselbe Wert, welchen der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit hat. Man hat daher für sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur Sorge zu tragen³⁾. Über Zähigkeitsmessung von komprimierten Flüssigkeiten vgl. Warburg und Sachs⁴⁾.

Apparaturen für hochschmelzende Stoffe, z. B. Salze, bei R. Lorenz und Höchberg⁵⁾.

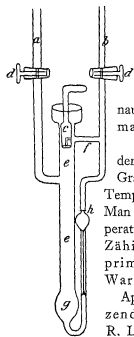


Fig. 198.

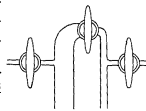


Fig. 199.

Oberflächenspannung. Die Arbeit *e*, welche zu Bildung einer Oberfläche vom Betrage ω erforderlich ist, ergibt sich proportional dieser Fläche und einem Faktor γ , welcher

¹⁾ Vgl. McIntosh, Steele u. Archibald, Zeitschr. physik. Chem. 55, 129 (1907); Drucker u. Kassel, ebenda 76, 307 (1911), ferner Faust, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 324 (1915).

²⁾ Chem. Zeitg. 1913, Nr. 23; vgl. ferner T. Friedlaender, Zeitschr. physik. Chem. 38, 399 (1901); Heydweiller, Ann. d. Phys. (3) 55, 561 (1895).

³⁾ Die Konstante des Reibungsrohres hängt von der Temperatur nicht ab, weil r^4 von gleicher Dimension ist wie $\eta \cdot l$.

⁴⁾ Wied. Ann. 22, 518 (1884). Faust, Zeitschr. physik. Chem. 86, 479 (1914), Hauser, Ann. d. Phys. (4), 5, 597 (1901).

⁵⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 99, 314 (1916); ferner Fawsitt, Proc. Roy. Soc. 80 A 290 und Journ. Chem. Soc. 93, 1299 (1908); Goodwin und Mailey, Phys. Rev. 25, 469 (1907), 26, 28 (1908); L. Rotinjan, Zeitschr. f. physik.

von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängt. Aus $e = \omega \gamma$ folgt die Definition der Oberflächenspannung $\gamma = \frac{e}{\omega}$.

Der Koeffizient γ ist von erheblichem Interesse, da er im engsten Zusammenhange mit den sogenannten molekularen Eigenschaften der Stoffe steht. Er nimmt sehr nahe proportional der Temperatur ab, um nahe beim kritischen Punkt gleich Null zu werden. Man benutzt, um ihn zu messen, meist das Verfahren der kapillaren Steighöhen, ferner die Tropfenmethode und die Druckmethode.

Wird eine zylindrische Röhre vom Radius r in eine Flüssigkeit gebracht, von der sie benetzt wird, so steigt diese zu einer Höhe h , welche durch die Gleichung

$$h = \frac{2\gamma}{rs}, \quad \gamma = \frac{1}{2} h r s$$

gegeben ist, wo s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist; benetzt die Flüssigkeit die Röhre nicht, so findet eine ebenso große Depression statt. Man hat also die Steighöhe h , den Röhrenradius r und das spezifische Gewicht s zu messen, um die Oberflächenspannung γ zu bestimmen. Über das spezifische Gewicht ist S. 199 u. ff. nachzusehen. Den Röhrenradius ermittelt man durch Messung eines Querschnitts an der Teilmaschine oder durch Auswagen mit Quecksilber, wobei eine Kalibrierung vorauszugehen hat. Ob das Röhrenlumen zylindrisch ist, kann derart ermittelt werden, daß man an einem oder besser an mehreren Querschnitten je zwei aufeinander senkrechte Durchmesser mißt. Man schneidet zu diesem Zwecke die möglichst kalibrische Kapillare mit dem Glasmesser eben ab und mißt mittels des Mikroskops und der Teilmaschine den in der Schnittebene erscheinenden Querschnitt des Lumens aus. Etwaige kleine Unebenheiten des Durchschnittees bedingen keinen besonderen Fehler, wenn man dafür sorgt, die Röhre sorgfältig parallel der optischen Achse des Mikroskops zu stellen. Man kann auch die kalibrierte, beiderseits zugeschmolzene Kapillare in eine Flüssigkeit von demselben Brechungskoeffizienten wie das Glas legen (Zedernholzöl) und die verschiedenen Radien mittels Mikroskop oder Teilmaschine vergleichen¹).

Die Steighöhe h wird am einfachsten an einer auf der Röhre angebrachten Teilung oder an einer angedrückten Glasskala abgelesen.

Chem. 62, 609 (1908). Doelter, Wien. Ak. Ber. 114, 529 (1905); Über Ausflußgeschwindigkeit fester Stoffe vgl. Tammann, Ann. d. Phys. (4), 7, 198 (1902) sowie Kristallisieren und Schmelzen., Leipzig, J. A. Barth

¹) Vgl. P. Volkmann, Wied. Ann. 53, 633 (1894); 56, 457 (1895).

Da die obere Begrenzung nicht eben ist, so muß man dafür eine Korrektur anbringen. Ist die Rohre eng, so kann man die Grenze als Halbkugel ansehen, die Höhe bis zum untersten Punkte des Meniskus messen und zur Höhe h den Betrag $\frac{1}{3}r$ hinzufügen¹⁾. Genauere Korrekturen sind wegen der übrigen Fehler nicht vonnoten.

Die Einrichtung des Apparates hängt von den Umständen der Arbeit ab. Für gewöhnlich wird man sich am besten an die Anordnung von Röntgen und Schneider²⁾ halten. Die geteilte Kapillare (Fig. 200) wird unten durch den Stopfen eines Fläschchens geführt, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und zweckmäßig mit einer ebenen Seite (durch Abschleifen oder Ankiten einer Spiegelglasplatte mit Kanadabalsam) versehen ist. Durch ein zweites Loch im Stopfen geht ein kurzes Glasrohr, welches sich in einen Gummischlauch fortsetzt. Durch diesen kann die Luft im Fläschchen zusammengedrückt und ausgedehnt werden, wodurch die Flüssigkeit in der Kapillare in die erforderliche Bewegung versetzt wird.



Fig. 200.

Der obere Teil der Kapillaren, in welchen der Meniskus zu liegen kommt, wird mit einem Wasserbade oder einem kurzen Liebig'schen Kühler versehen, durch welchen man Wasser von bestimmter Temperatur fließen läßt. Da die Steighöhe wesentlich von der Temperatur im Meniskus abhängt, und von der im übrigen Teile nur insofern geändert wird, als das spezifische Gewicht sich ändert, so kann man auf diese Weise kleine Verschiedenheiten der Zimmertemperatur unschädlich machen.

Der wichtigste Punkt ist die Sorge um die Reinheit der Oberfläche im Meniskus. Besonders Wasser und wässrige Lösungen sind gegen die geringsten Spuren vieler Stoffe (fette Säuren, Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe usw.) außerordentlich empfindlich. In derartigen Fällen muß die Kapillare, wie überhaupt sämtliche Glasoberflächen, die mit der Lösung in Berührung kommen, sehr sorgfältig gereinigt werden, was am besten durch Erwärmen mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure geschieht. Das Oxydationsgemisch wird durch langes Durchspülen mit fettfreiem Wasser³⁾ (Leitungswasser) entfernt. Trocknung der Röhren nach der Reinigung ist zu vermeiden. Man verdränge das Wasser mittels der zu untersuchenden Lösung; eventuell mittels Alkohol, und dann diesen. Während der

¹⁾ Über Meniskuskorrekturen im allgemeinen vgl. S. 322.

²⁾ Wied. Ann. 29, 202 (1886).

³⁾ Röntgen, Wied. Ann. 46, 152 (1892).

Messung muß man für häufige Erneuerung der Oberfläche sorgen, indem man durch Zusammendrücken der Luft im Fläschchen die Flüssigkeit aus der oberen Öffnung treten läßt und dort mit einem Stückchen reinen



Fig.
201

Filtrierpapiers (welches aus der Mitte eines größeren unbenutzten Stückes entnommen wird) entfernt; die Finger, welche immer etwas fettig sind, dürfen mit der Flüssigkeit und dem oberen Teil der Röhre nie unmittelbar in Berührung kommen. Man kann auch an dem oberen Ende der Kapillare die in Fig. 201 gezeichnete Vorrichtung anbringen, mittels deren die Oberfläche auch ohne Filtrierpapier erneuert werden kann.

Die Einstellung erfolgt, indem man die untere Flüssigkeitsoberfläche durch Verschieben des Fläschchens (Fig. 200) gegen die Röhre mit einem ganzen Teilstrich zusammenbringt, und den Meniskus seine Ruhelage einmal ansteigend, das andere Mal fallend erreichen läßt. Röntgen und Schneider erhielten so bei einer Gesamthöhe von etwa 100 mm die Einstellungen auf 0,1 mm übereinstimmend. Wird beim



Fig. 202.

Ansteigen nicht die gleiche Höhe wie beim Fallen erreicht, so ist der Meniskus unrein. Im Zweifel gebe man dem Fallwerte den Vorzug.

Für Messungen bei höheren Temperaturen sind Apparate von Frankenheim angegeben worden, welche die Gestalt von U-Rohren mit ungleich weiten Schenkeln, oder einfach eines engen Rohres in der Achse eines weiten haben. Bei der Berechnung ist auf den Radius des weiteren Rohres Rücksicht zu nehmen, wenn man es nicht so weit nehmen kann, daß ein Teil der Oberfläche als eben angesehen werden kann. Später hat R. Schiff¹⁾ sich mit solchen Bestimmungen beschäftigt. Von den von ihm benutzten Apparaten zeigt Fig. 202 die



Fig. 203.

einfache Form, wie sie zu Bestimmungen beim Siedepunkt der Flüssigkeit dient. Die Erweiterung am oberen Ende der Kapillare ist wesentlich, um die Verstopfung der Rohrenöffnung durch abgesetzte Tropfen zu hindern. Man hängt das Ganze, nachdem man eine geeignete Flüssigkeitsmenge hineingebracht hat, in einen Zylinder, in welchem die gleiche

¹⁾ Lieb. Ann. 223, 47 (1884); Gazz. chim. ital. 14 (1884)

Flüssigkeit siedet, und liest nach 10–15 Minuten den Höhenunterschied ab. Die Ablesung erfolgt an einer Teilung, die sich auf den Röhren befindet oder in Gestalt eines geteilten Glasstreifens an den Röhren befestigt wird, nicht mit einem Kathetometer.

Kompliziertere Apparate mit Hähnen, wie sie Schiff später benutzt hat, sind wegen der Schwierigkeit der Reinigung nicht unbedenklich.

Der Apparat von Frankenheim mit ineinanderliegenden Röhren kann gestaltet werden, wie Fig. 203 zeigt. Durch Blasen und Saugen am seitlichen Tubus kann der Meniskus erneuert und bewegt werden. Die Teilung ist am besten auf der Kapillare selbst angebracht.

Was die Berechnung anlangt, so gilt für zwei ungleich weite Schenkel des U-Rohres, deren Radien r_1 und r_2 seien,

$$h_1 = \frac{2\gamma}{r_1 s} \quad \text{und} \quad h_2 = \frac{2\gamma}{r_2 s},$$

somit
$$h_1 - h_2 = \frac{2\gamma}{s} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

und
$$\gamma = \frac{1}{2} s (h_1 - h_2) \left(\frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 - r_1} \right).$$

Bei zwei ineinandergelegten Röhren ist die Erhebung im äußeren Rohr so, als wäre dessen Radius dem Unterschiede zwischen dem inneren Radius des äußeren und dem äußeren Radius des inneren Rohres gleich. Die Höhe in den Kapillaren wird wegen des Meniskus korrigiert; bei dem weiteren Rohre wird eine solche Korrektur besser unterlassen, und es ist daher recht weit zu wählen.

Statt die Radien auszumessen, empfiehlt es sich, die Apparate mittels genau gemessener Stoffe empirisch zu eichen. Als solche können dienen Wasser, Benzol, Alkohol.

Soll die Oberflächenspannung bei Temperaturen untersucht werden, die oberhalb des Siedepunktes liegen, so benutzt man zugeschmolzene Apparate, in denen die Kapillare durch eine Führung aus Platindraht in der richtigen Lage gehalten wird¹⁾.

Von den übrigen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung kommen für unsere Zwecke nur noch die Tropfenmethode und die Druckmethode in Frage.

Die Tropfenmethode beruht auf der Tatsache, daß ein an einer horizontalen Kreisfläche gebildeter Tropfen abreißt, wenn sein Gewicht

¹⁾ Ramsay u. Shields, ebenda 12, 433 (1893), Schenck, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 347 (1898).

gleich dem Produkt aus der Oberflächenspannung und dem Umfang der Tropfenbasis geworden ist. Benutzt man stets dieselbe Abreißfläche, so ist das Gewicht des Tropfens der Oberflächenspannung proportional.

Das Verfahren hat den Vorzug großer Bequemlichkeit, leidet aber an dem wesentlichen Mangel, daß niemals der ganze Tropfen abfällt, sondern stets eine Flüssigkeitsmenge an der Abtropffläche hängen bleibt, deren Betrag von der Flächengröße und der Oberflächenspannung abhängig ist. Wenn man also das Tropfengewicht durch Auffangen und Wagen der abgefallenen Tropfen bestimmen will, so erhält man stets zu kleine Werte, und da der hängenbleibende Anteil dem Gesamtgewicht nicht genau proportional ist, so sind die Werte auch kein relatives Maß der Oberflächenspannung. Um zu richtigen Werten zu gelangen, muß

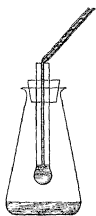


Fig. 204

man nicht das Gewicht des abgefallenen, sondern das des hangenden Tropfens bestimmen, was beispielsweise auf folgende Art geschehen kann.

In einem kleinen Stehkölbchen ist ein Kapillarrohr mittels eines nicht luftdicht schließenden Stopfens befestigt. Man tariert das Kölbchen, nachdem man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit hineingebracht und die Kapillare völlig mit derselben angefüllt hat. Dann läßt man die Flüssigkeit aus einem fein ausgezogenen Rohr langsam am oberen Ende der Kapillare zufließen, wobei das Kölbchen erschütterungsfrei stehen muß, und entfernt das Zufußrohr in dem Augenblicke, wo der Tropfen abfällt, worauf man wieder wägt. Das Zufießen soll mindestens eine halbe Minute dauern. Der Gewichtsunterschied gibt das Gewicht des hangenden Tropfens. Um den nächsten Versuch auszuführen, saugt man am oberen Ende der Kapillaren mit Fließpapier so viel von der Flüssigkeit ab, bis der Tropfenrest am unteren Ende völlig entfernt ist und sich eben die Flüssigkeit in die Kapillare zurückziehen will, und tariert von neuem.

Das Gewicht des hangenden Tropfens verhält sich zu dem des abgefallenen meist nahe wie 5 : 4¹⁾.

Wenn man das Tropfmundstück nicht wie in Fig. 204, sondern wie in Fig. 205 formt und bei *a* auf Hochglanz poliert, so ist das Gewicht des abgefallenen Tropfens sehr genau definiert und proportional der

¹⁾ Guye u. Perrot, Arch. sc. phys. et nat. (4), Bd. 8, 11, 13; Leduc u. Sacerdote, C. R. 135, 95, 732 (1902), F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. (4), 22, 191 (1907); Lohnstein, ebenda 22, 767 (1907), Zeitschr. physik. Chem. 64, 686 (1908).

Oberflächenspannung. Man kann die Volumina von hangendem und abgefallenem Tropfen sowie vom hangenden Tropfenrest sehr genau mittels Kapillarbureten ermitteln¹⁾.

Die Wagungsgenauigkeit wird sehr vergrößert, wenn man statt eines Tropfens mehrere zusammen auffängt²⁾.

Die von Jaeger angegebene Druckmethode beruht auf folgenden Überlegungen. Läßt man an dem eben abgeschnittenen Ende einer in die Flüssigkeit tauchenden Röhre sich eine Blase bilden, so nimmt die Krümmung der Grenzfläche erst zu, bis diese halbkugelförmig geworden ist, und darauf wieder ab. Nun ist der kapillare Druck p in einer kugelförmigen Blase gegeben durch $p = \frac{2\gamma}{r}$,

wo r der Radius der Kugel ist. Es wird demnach bei langsam zunehmendem Druck zuerst die Blase sich vergrößern, der Krümmungsradius aber abnehmen. Bis sie halbkugelförmig geworden ist, sind die Zustände stabil, sowie aber der Druck weiter gesteigert und die Blase etwas größer geworden ist, nimmt der Radius wieder zu, der kapillare Gegendruck wird kleiner, und die Vergrößerung schreitet bei demselben Luftdruck unaufhaltsam weiter, bis sich die Blase ablost und eine neue sich bildet. Bestimmt man diesen Grenzdruck, bei welchem die Blase instabil wird (wobei man den hydrostatischen Gegendruck, welcher der Tiefe des Eintauchens der Röhre entspricht, in Rechnung zu bringen hat), so ergibt sich die Oberflächenspannung gleich $\gamma = \frac{1}{2} p r$, wo für r der Radius der (möglichst scharfrandigen) Öffnung zu setzen ist.

Dies Verfahren scheint sich vor allem ausgezeichnet für relative Bestimmungen zu eignen; man bestimmt den Druck p , welcher in verschiedenen Flüssigkeiten mit derselben Kapillaren Blasenbildung erzwingt. Man wählt sehr enge Mündungen und dementsprechend große Drücke, so daß die Druckdifferenzen leicht ablesbar sind³⁾.

¹⁾ Morgan, Zeitschr. physik. Chem. 63, 151; 64, 171 (1908). Für relative Messungen ist auch das Stalagmometer von J. Traube verwendbar; vgl. darüber Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., Leipzig 1923, oder Wo. Ostwald u. Wolski, Kleines Praktikum u. Kolloidchemie, Dresden, Th. Steinkopff. In diesen Büchern findet man Diskussionen aller Methoden.

²⁾ Forch, Wied. Ann. (3), 68, 801 (1899). Dasselbst ausführliche Beschreibung der Einrichtungen f. Abtropfen bei genau definierter Temperatur u. anderer Einzelheiten.

³⁾ Vgl. Whatmough, Zeitschr. physik. Chem. 39, 129 (1901); Feustel, Ann. d. Phys. (4) 16, 68 (1905). Für hochschmelzende Stoffe F. M. Jaeger, Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei hohen Temperaturen (Groningen 1913, J. B. Wolters).



Fig. 205

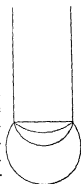


Fig. 206.

Andere Verfahren beruhen auf der Lichtreflexion am Meniskus¹⁾, auf der Adhäsion fester Scheiben an der Flüssigkeit²⁾, auf der Wellenbildung durch periodische Erschütterung einer ebenen Oberfläche³⁾.

Bei nicht einheitlichen Flüssigkeiten haben Oberfläche und Inneres verschiedene Zusammensetzung. In diesem Falle geben die bisher erwähnten Methoden die sogenannte statische Oberflächenspannung, die der Zusammensetzung der Oberfläche im Ruhezustande entspricht. Die dynamische Oberflächenspannung, entsprechend einer Oberfläche von der Konzentration, wie sie im Inneren der Lösung herrscht, zeigen sehr schnell neugebildete Oberflächen. Ein Maß für sie ist die Länge der Wellen, die ein aus einer nicht kreisförmigen Öffnung vertikal ausfließender Strahl gibt⁴⁾ (Lord Rayleigh)

Molare Oberflächenenergie. Assoziationsfaktor. Stöchiometrisch vergleichbare Zahlen erhält man, wenn man die Oberflächenenergien von Kugeln vergleicht, die aus einem Mol der betreffenden Stoffe gebildet sind. Ist v das Molargewicht $\left(\frac{\text{Molargewicht}}{\text{Dichte}}\right)$ und γ die Oberflächenspannung, so bezeichnet man das Produkt $v^{2/3}\gamma$ mit dem Namen molare Oberflächenenergie.

Die molare Oberflächenenergie nimmt nahe proportional der Temperatur ab, um beim kritischen Punkt Null zu werden. Der Temperaturkoeffizient dieser Abnahme ist für viele homogene Flüssigkeiten nahe gleich 2,1 (wenn γ in erg/cm² gemessen wird; Eötvös). Jedoch bestehen auch sehr grobe Abweichungen von diesem Mittelwerte nach beiden Seiten. Der häufig aus diesem Temperaturkoeffizienten abgeleitete Schluß auf das Molargewicht der Flüssigkeit und den Grad ihrer „Assoziation“ entbehrt der theoretischen Begründung.

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten muß man die Dichte und die Oberflächenspannung bei zwei möglichst verschiedenen Temperaturen bestimmen. Ersteres wird mittels Pyknometer resp. Dilatometer (eventuell zugeschmolzen) ausgeführt. Für letztere Bestimmungen wird man häufig den Versuch im zugeschmolzenen Rohr anstellen müssen⁵⁾.

¹⁾ Vgl. Pekár, Zeitschr. physik. Chem. 39, 433 (1901)

²⁾ Gallenkamp, Ann. d. Phys. (4) 9, 475 (1902); Lohnstein, ebenda 25, 807 (1908).

³⁾ Grunmach, Abh. d. Normaleichungskommission III, 1901, Verh. Berl. Ak. 1900 u. 1901; Ann. d. Phys. (4) 4, 6, 7, 9, Boltzmann-Festschrift.

⁴⁾ Einen Apparat zur Messung nach dieser Methode beschrieb Pedersen, Chem. Zentralbl. I, 435 (1908)

⁵⁾ Vgl. Ramsay u. Shields, Zeitschr. physik. Chem. 12, 447 (1893), Schenck, ebenda 25, 347 (1898); Schenck u. Ellenberger, Ber. Chem. Ges.

Diffusion. Der Ausgleich zweier verschieden konzentrierter aneinander grenzender Schichten läßt sich entweder so einrichten, daß man beide zunächst möglichst scharf zusammentreffen läßt (Fig. 207), und die Konzentrationsveränderungen nach beiden Richtungen zeitlich verfolgt, oder so, daß man von vornherein eine Schicht mit definiertem Gefälle zwischenlegt, das von der einen bis zur anderen Konzentration stetig variiert (*B*). Dann erhält man das Gefälle konstant, indem *I* und *II* ständig erneuert werden (Strömung), und beobachtet die von *I* nach *II* pro Zeiteinheit durchgetretene Stoffmenge. Beide Methoden ruhen theoretisch auf dem Diffusionsgesetze von Fick¹⁾. Die erste ist technisch einfacher, erfordert aber vorsichtiges Arbeiten. Ganz allgemeine Voraussetzung ist Fernhalten jeder Beförderung der Konvektion, also erschütterungsfreie Aufstellung und Vermeidung von Temperaturdifferenzen in der Flüssigkeit²⁾ (oder dem Gase); langsame, gleichförmige Änderung der Temperatur in der ganzen Masse stört wegen der Kleinheit des Temperaturkoeffizienten der Diffusion weit weniger. Die Gleichförmigkeit der Temperatur wird am besten erreicht durch Auf-

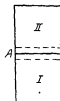


Fig. 207.

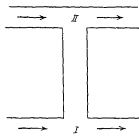


Fig. 208

stellung in ruhiger Luft (geschlossener Luftmantel) eines Zimmers; will man einen Thermostaten verwenden, so müssen dessen lokale Temperaturdifferenzen durch Einpacken des Diffusionsgefäßes in einen Watte- oder Luftmantel gedämpft werden (vgl. S. 114).

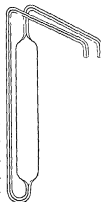


Fig. 209

Einen geeigneten Apparat für Flüssigkeiten zeigt Fig. 209. Man saugt durch den langen Schenkel erst reines Lösungsmittel, dann sehr langsam konzentrierte

37, 3443 (1904); Bottomley, Journ. Chem. Soc. 83, 1421 (1903); Motylewski, Zeitschr. anorgan. Chem. 38, 410 (1904); Pekár l. c.; Dutoit und Friderich, Arch. soc. phys. et nat. (4) 9, 105 (1900); Guye und Baud, ebenda 11, 449 und 537 (1901); Guye und Bolle, Journ. chim. phys. 3, 38 (1905).

¹⁾ Vgl. ferner Stefan, Ber. Wien. Ak. 77, II, 371; 79, II, 161.

²⁾ Lehrreiche Versuche über die Hartnäckigkeit der Bestandigkeit von Wirbeln bei Vorhandensein transversaler kleiner Temperaturgefälle hat A. Sinding-Larsen, Ann. d. Phys. (4) 9, 1186 (1902) ausgeführt. Man vergleiche auch die Literatur über Überföhrungszahlen (Kap. 17).

Lösung ein; zur Analyse bläst man den ganzen Inhalt in mehreren Teilen aus, welche einzeln untersucht werden. Die Berechnung wird einfacher, wenn diese Teile möglichst einander gleich sind¹⁾.

Die Analyse läßt sich vermeiden, wenn man eine mit der Konzentration in bekannter Weise veränderliche Eigenschaft von außen her beobachtet, z. B. Farbe oder noch besser Lichtbrechung. Die Refraktion wird dann in verschiedenen bekannten Höhenlagen gemessen, indem der Lichtstrahl quer durch die Lösung tritt²⁾. Über Analyse mittels Radioaktivitätsmessung vgl. v. Hevesy. Kap. 19.

Die zweite Methode mit konstantem Gefälle ist besonders leicht durch Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit zu realisieren. Der Schicht I entspricht hierbei die an dem festen Körper haftende Schicht gesättigter Lösung, II wird durch ein großes, sehr stark gerührtes Flüssigkeitsvolumen gebildet; die Diffusion erfolgt dann in einer gleichfalls an dem festen Körper haftenden Lage. Lösung von je nach der Stärke des Rührens verschiedener Dicke, die unter Umständen bestimmbar ist.

Man erhält so entweder den Diffusionskoeffizienten des festen Stoffes in der Lösung³⁾ oder die Geschwindigkeit, mit welcher aus der Lösung ein Stoff an den festen Körper hindiffundiert⁴⁾.

Über die damit verwandte Methode der Diffusion in Elektroden-schichten vgl. „Zersetzungsspannung“, Kapitel 16.

Gase erfordern kompliziertere Einrichtungen⁵⁾, feste Stoffe brauchen

¹⁾ Andere Apparatformen bei Arrhenius, *Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 51 (1892); Svedberg, ebenda **76**, 175 (1911); v. Wogau, *Ann. d. Phys.* (4) **23**, 345 (1907); Präzisionsanordnungen bei Oeholm, ebenda **50**, 309 (1905) und besonders E. Cohen, ebenda **103**, 349 (1923). Dasselbe Näheres über die Berechnung der Versuche; vgl. auch Schuhmeister, *Ber. Wien. Ak.* **79**, II, 603; G. Hüfner, *Zeitschr. physik. Chem.* **27**, 227 (1898).

²⁾ Vgl. Heimbrodt, *Ann. d. Phys.* (4) **13**, 1028 (1904); Thoevert, *Ann. chim. phys.* (7) **26**, 366 (1907); ferner Schmeel, *Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiburg*, Bd. **21** (1915).

³⁾ Vgl. Stefan I. c.; Noyes u. Whitney, *Zeitschr. phys. Chem.* **23**, 689 (1897), L. Bruner u. Tolloczko, ebenda **35**, 283 (1900), und *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* **28**, 314; **35**, 23 (1903); Drucker, *Zeitschr. physik. Chem.* **36**, 173 (1901), und *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* **29**, 459 (1902).

⁴⁾ Nernst u. E. Brunner, *Zeitschr. physik. Chem.* **47**, 56 (1904).

⁵⁾ Vgl. O. E. Meyer, *Kinet. Theorie d. Gase. Über Diffusion von Dämpfen (Verdampfungsgeschwindigkeit)* vgl. Winkelmann, *Ann. d. Phys.* (3) **36**, 93 (1889) und früher sowie Le Blanc u. Wuppermann, *Zeitschr. physik. Chem.* **91**, 143 (1916).

sehr lange Zeit, sind aber wegen Fehlens der Konvektion leichter zu behandeln¹⁾.

Auch die Kristallisationsgeschwindigkeit kann zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten dienen²⁾.

Elftes Kapitel

Löslichkeit

Allgemeines. Eine begrenzte Löslichkeit findet statt, wenn zwei homogene Stoffe sich zwar teilweise, nicht aber vollständig zu einem homogenen Gemisch, der Lösung, vereinigen können. Demgemäß gibt es hauptsächlich Löslichkeitswerte für Gase in Flüssigkeiten und feste Stoffe in Flüssigkeiten. Feste Stoffe können auch Gase, Flüssigkeiten und feste Körper lösen und „feste Lösungen“ bilden, doch haben sich solche bisher meist der genauen Messung entzogen. Gase bilden mit Flüssigkeiten und festen Stoffen gasförmige Lösungen von begrenzter Zusammensetzung; untereinander sind sie stets in allen Verhältnissen löslich. Demgemäß gibt es mit Rücksicht auf die Formart acht Arten von gesättigten Lösungen, indem von den neun möglichen Kombinationen die der Gase mit Gasen ausfällt. Von den acht möglichen Arten der Löslichkeit haben ferner die drei Löslichkeiten mit festem Lösungsmittel sowie die Löslichkeit fester Stoffe in Gasen eine vorläufig geringere Bedeutung.

Jede begrenzte Löslichkeit ist dadurch charakterisiert, daß sie ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei „Phasen“, d. h. mechanisch voneinander trennbaren Anteilen des Gebildes darstellt. Die praktische Herstellung gesättigter, d. h. im Gleichgewicht befindlicher Lösungen ist davon abhängig, daß man die Einstellung des Gleichgewichts durch möglichste Ausdehnung der Berührungsfläche zwischen den beiden heterogenen Bestandteilen tunlichst beschleunigt, und daß man dem Bestehen von Gebieten ungleicher Sättigung (welche zunächst notwendig entstehen müssen, da die Auflösung nur an den Berührungsflächen erfolgt) durch mechanische Bewegung und Vermischung nach

¹⁾ Vgl. z. B. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. 59, 281 (1896); 67, 101 (1900).

²⁾ Vgl. R. Marc, Zeitschr. physik. Chem. 61, 385 (1908); 67, 470 (1909); 68, 104 (1910); Tolloczko u. Tokarski, Bull. Ac. Crac. 1910, 219, Le Blanc u. Schmandt, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 114 (1910); C. L. Wagner, Zeitschr. physik. Chem. 71, 401 (1910); Valetton, Ber. Sachs. Akad. 67, 1 (1915).

Möglichkeit entgegentritt. Feine Zerteilung¹⁾ und kraftige Vermischung sind also die Hauptregeln, die namentlich bei der Herstellung der wichtigsten Lösungen, der flüssigen, zu beachten sind. Zwar wirkt auch ohne mechanische Bewegung die Diffusion im Sinne der gleichförmigen Mischung, aber bei Flüssigkeiten mit einer außerordentlichen Langsamkeit, welche häufig eine Ausdehnung der Versuchszeit auf Monate und Jahre verlangen wurde, bis eine praktischere Gleichförmigkeit erreicht wurde; theoretisch tritt eine solche erst nach unendlich langer Zeit ein.

Für das Eintreten des Gleichgewichts- oder Sättigungszustandes hat man im allgemeinen kein anderes Kriterium als das der Analyse. Man bestimmt von Zeit zu Zeit den Gehalt der Lösung und setzt die Bemühungen zur Erzeugung eines Sättigungszustandes so lange fort, bis mehrere in längeren Zwischenräumen gemachte Bestimmungen keine größeren Abweichungen ergeben, als durch die analytischen Fehler bedingt werden. Da es sich hierbei nicht um Trennungen handelt, so ist jede ausreichend scharfe Bestimmung irgendeiner mit dem Gehalt veränderlichen Eigenschaft (Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Brechungskoeffizient, innere Reibung usw.) anwendbar.

Von großem Wert ist es, wenn man sich dem Sättigungszustande auch von der anderen Seite nähern kann, indem man durch ein passendes Verfahren (Erwärmung, Drucksteigerung u. dgl.) zunächst eine Lösung von größerem Gehalt erzeugt, als dem Gleichgewicht entspricht, und sie dann in den Gleichgewichtszustand übergehen läßt. Erhält man von beiden Seiten her den gleichen Wert, so kann man sicher sein, daß ein wirkliches Gleichgewicht, und nicht etwa ein scheinbares, durch die große Langsamkeit, mit der der Endzustand erreicht wird, vorgetäushtes Gleichgewicht vorliegt.

Flüssigkeiten in Gasen. Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeiten und Gasen wird, was den gasförmigen Anteil anlangt, durch das Gesetz beherrscht, daß der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit in einem Gase bei kleinen Drucken praktisch ebenso groß ist wie der im leeren Raum. Das Gas hat also nur die Bedeutung, daß es dem Dampf den entsprechenden Raum freihält. Infolgedessen dienen Bestimmungen des Dampfdruckes von Flüssigkeiten in Gasen meist dazu, um letzteren selbst zu ermitteln; auf das Gas kommt es dabei zunächst nicht an.

Bei der Ausführung solcher Bestimmungen kann man wie bei der unmittelbaren Messung von Dampfdrucken eine statische und eine

¹⁾ Vgl. indes S. 305.

dynamische Methode unterscheiden; die zweite hat auch hier den Vorzug.

Die Herstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei Versuchen nach der dynamischen Methode mit großer Schnelligkeit; langsames Durchleiten des Gases in Blasen reicht in den meisten Fällen vollkommen aus. Nur in dem Falle, daß die Flüssigkeit selbst eine Lösung (z. B. eine wässrige Salzlösung) ist, muß man einige Sorgfalt darauf wenden, daß die Konzentration durch die Verdampfung möglichst wenig geändert werde, was am besten durch die Anwendung zweier hintereinander geschalteter Sättigungsgefäße erreicht wird. In dem ersten nimmt das Gas den größten Teil des Dampfes auf, wobei sich die Flüssigkeit etwas konzentriert; die geringen Dampfmengen, die dann noch dem zweiten Gefäß entzogen werden, können meist vernachlässigt werden. Soll dies nicht geschehen, so bestimmt man den Verlust des zweiten Gefäßes und berechnet die Konzentration in diesem als arithmetisches Mittel der ursprünglichen und der schließlichen Konzentration, wobei man gleichzeitig ersieht, ob die Korrektur von Belang ist oder nicht.

Ähnliche Überlegungen sind zu machen, wenn die Flüssigkeit einigemaßen flüchtig ist und sich daher durch die Verdampfung abkühlt. Auch hier ist es am zweckmäßigsten, durch Anwendung zweier Sättigungsgefäße eine vorläufige und eine endgültige Sättigung auszuführen.

Die Gewichtsbestimmung des fortgeführten Dampfes kann sowohl durch Wägung der Sättigungsgefäße, wie durch Aufnahme des Dampfes in passenden Absorptionsmitteln erfolgen. Welches von beiden Mitteln man anwendet, hängt von den vorliegenden Verhältnissen ab; im allgemeinen ist das erstgenannte vorzuziehen.

Die Natur des Gases hat wenig Bedeutung, falls man nur ein solches wählt, welches in der fraglichen Flüssigkeit möglichst wenig löslich ist. Denn der Dampfdruck jeder Flüssigkeit wird durch die Auflösung fremder Stoffe (gleichgültig welche Formart) verkleinert, wodurch Abweichungen vom wahren Dampfdruck bewirkt werden. Doch läßt sich, wenn die Löslichkeit bekannt ist, der Einfluß nach den Gesetzen, denen der Dampfdruck von Lösungen folgt (s. w. u.), berechnen; er ist bei Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck sehr geringfügig.

Der erforderliche Apparat setzt sich aus den Sättigungsgefäßen und den zur Erzeugung und Messung des Gasstromes erforderlichen Teilen zusammen. Erstere können in Gestalt der im Handel befindlichen Liebig'schen Kaliapparate angewendet werden. Eine sehr zweckmäßige

Gestalt ist die in Fig. 210 abgebildete¹⁾. Eine andere, nach Cumming²⁾, zeigt Fig. 211. Man schaltet zwei derartige Apparate mittels einer Gummiverbindung so hintereinander, daß die Enden der Glasröhren zusammenstoßen.

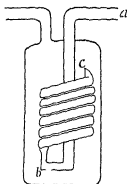


Fig. 210.

Denn Kautschuk ist eine für Wasser einigermaßen durchlässige Substanz, und trockene Gase werden sehr erheblich feucht, mit Wasserdampf gesättigte verlieren andererseits wieder einen Anteil Wasser, wenn man sie durch längere Kautschukschläuche leitet. Zwar kann man nach Stas durch Umwickeln des Schlauches mit Metallfolie oder nach W. E. Pauli³⁾ durch Tränken in einem Gemisch von Picein und Lanolin diesen Fehler sehr bedeutend vermindern, doch mache man es sich zur Regel, in allen derartigen Fällen die Gase so wenig als möglich mit Kautschuk

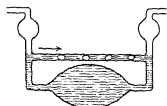


Fig. 211.

in Berührung zu bringen, und stelle alle Leitungen aus Glasröhren her, die auf die in Fig. 144 und 145 angegebene Weise miteinander verbunden sind. Um die Temperatur konstant zu halten, setzt man die Kaliapparate in einen Thermostat. Um möglichst gleichförmige ruhige Bildung kleiner Blasen zu erzielen, droßle man den Gasstrom vor Eintritt bei *a* mittels eines Hahnes⁴⁾ oder zweier Hahne in Serie.

Die bequemste Art, gemessene Gas-mengen herzustellen, ist die Elektrolyse von etwa zehnprozentiger Kali- oder Natronlauge zwischen Nickelelektroden⁵⁾. (Das hierbei entwickelte Knallgas ist bei nicht allzu großen Stromdichten frei von Ozon.) Das Gas wird durch Glaswolle und Chlorcalcium von mitgerissener Natronlauge und Wasserdämpfen befreit. Die Knallgasmenge wird durch Wagen des Elektrolysierapparates mit Trockenröhre vor und nach dem Versuch

¹⁾ Gahl, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 178 (1900); vgl. auch Will und Bredig, Ber. 22, 1084 (1889).

²⁾ Ref. Mech.-Zeitung 1910, 79.

³⁾ Zeitschr. f. Instrum. 30, 137 (1910).

⁴⁾ Mac Lauchlan, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 607 (1903).

⁵⁾ Für angenäherte (etwa $\pm 2\%$) Bestimmungen größerer Gas-mengen sind kontrollierte Gasuhren sehr brauchbar. Der Gasstrom muß innerhalb der Grenzen liegen, für die die Gasuhr bestimmt ist.

bestimmt¹⁾, eventuell auch durch Messen von Stromstärke und Zeit²⁾. Es entsprechen einer Amperestunde 0,336 g (etwa 700 cm³) Knallgas. Eine geeignete Form des Apparates ist im Abschnitt „Voltameter“ beschrieben (vgl. auch Fig. 217).

Aus dem Gewicht der verdampften Flüssigkeit (g) und der Gewichtsabnahme (G) des Voltameters kann man leicht den Dampfdruck der Flüssigkeit (p) berechnen. Der Druck des Gas- und Dampfgemenges beim Austritt aus dem Verdampfungsgefäß sei B (in vielen Fällen wird B gleich oder nahezu gleich dem Atmosphärendruck sein). Dann gilt die Beziehung $\frac{p}{B} = \frac{D}{K + D}$, wo D die Anzahl Mole Dampf, K die Mole Knallgas bedeutet. Bezeichnet man mit m das Molargewicht der Flüssigkeit (im Dampfzustand) und berücksichtigt man, daß aus 18,01 g Wasser $1\frac{1}{2}$ Mole Knallgas ($H_2 + \frac{1}{2} O_2$) entstehen, so hat man $D = \frac{g}{m}$ und $K = 0,0833 G$, folglich

$$p = B \frac{g/m}{0,0833 G + g/m}.$$

Das statische Verfahren besteht in der Messung der Zunahme des Druckes oder Volumens, welche eine gemessene Menge Luft erfährt, wenn sie mit der fraglichen Flüssigkeit in Berührung kommt. Es gibt nur sehr schwierig zuverlässige Resultate, so daß es nicht eingehend beschrieben zu werden braucht. Gewöhnlich bringt man in den Gasraum ein mit der Flüssigkeit möglichst gefülltes zugeschmolzenes Kugelchen, welches man, nachdem Druck, Volum und Temperatur des reinen Gases gemessen worden sind, durch Erwärmung sprengt, worauf man nach Verlauf der erforderlichen Zeit, die von der Form des Apparates abhängt, die drei Werte von neuem mißt. Reduziert man die erste Messung auf das Volum und die Temperatur der zweiten, so gibt der Druckunterschied den gesuchten Dampfdruck. Das Verfahren ist also im wesentlichen identisch mit dem auf S. 244 beschriebenen, nur daß das Verdampfen nicht im Vakuum, sondern in einem Gasraum erfolgt.

Man erhält sichere Ergebnisse, wenn man durch eine zwischengeschaltete Temperaturerhöhung Übersättigung hervorgebracht hatte und dann abkühlt. Auf Lösungen ist dies Verfahren nicht anzuwenden.

Feste Stoffe setzen sich mit Gasen in bezug auf ihre Dämpfe nur langsam ins Gleichgewicht, so daß das dynamische Verfahren nur mit großer Vorsicht, unter Anwendung eines sehr langsamen Gasstromes

¹⁾ Dolezalek, Zetschr. f. physik. Chem. 26, 321 (1899).

²⁾ Gahl l. c.

und unter Vorsorge für sehr ausgiebige Berührung mit dem Gase Anwendung finden kann. Hier wird man also vielfach zur statischen Methode greifen müssen.

Neuerdings sind Methoden zur Messung des Dampfdruckes von festen Stoffen, besonders von festen Lösungen, von Speranskij¹⁾ und von Küster²⁾ ausgearbeitet worden.

In dem besonderen, ziemlich häufigen Falle, daß der vom festen Körper ausgesendete Dampf Wasserdampf ist (kristallwasserhaltige Salze u. dgl.) kann man mit Nutzen von den Methoden der Hygrometrie Gebrauch machen, indem man einen begrenzten Luftraum durch längere Berührung mit dem Stoffe auf den fraglichen Dampfgehalt bringt, und diesen entweder durch Bestimmung des Taupunktes, oder besser durch Anbringung eines Haarhygrometers auf seine „relative Feuchtigkeit“ prüft. Es ist bei solchen Versuchen besonders darauf zu achten, daß die zwei verschiedenen Hydrate des Salzes (allgemeiner: die genügende Anzahl Phasen) zugegen sind. Man wendet daher grüßlich zerstoßenes Kristallpulver an, das etwa zur Hälfte verwittet ist.

Über Löslichkeit von Gasen in festen Metallen vgl. die Untersuchungen von Sieverts³⁾.

Lösungen in Flüssigkeiten. Gase. Wenn ein Stoff im Gaszustande und im gelösten Zustande das gleiche Molekulargewicht hat, so erfolgt die Lösung in Flüssigkeiten proportional dem Drucke oder der Konzentration des Gases, und man definiert daher die Löslichkeit am besten als das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit (c_f) und in der Gasphase (c_g) oder — was auf dasselbe herauskommt — als das Verhältnis des Volums des aufgenommenen Gases zu dem der aufnehmenden Flüssigkeit. Ist ersteres v_g , letzteres v_f , so ist die Löslichkeit l

$$l = \frac{c_f}{c_g} = \frac{v_g}{v_f}.$$

Absorptionskoeffizient heißt nach Bunsen das auf 0° und 760 mm Hg reduzierte Gasvolum, das unter dem Teildrucke von 760 mm bei der Versuchstemperatur von einem Volumen der Flüssigkeit aufgenommen wird.

Die Löslichkeit l ist eine Funktion der Temperatur, indem sie mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt, aber keine des Druckes,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 70 (1903); 51, 45 (1905).

²⁾ Ebenda 51, 222 (1905).

³⁾ Ebenda 60, 129; 68, 115; 74, 277, 77, 591; 88, 103, 451.

wenigstens innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gasgesetze¹⁾. Sie hängt im übrigen von der Natur des Gases wie von der der Flüssigkeit ab.

Zur Messung der Löslichkeit von Gasen sind verschiedene Apparate angegeben worden, von denen der Fig. 212 gezeichnete bequem und genau in der Anwendung ist und auch den Vorzug besitzt, daß die Flüssigkeit nicht mit Quecksilber in Berührung kommt.

Die kalibrierte Meßröhre *A* mit Niveauröhr *B* (oder der Apparat Fig. 147) hat oben einen Dreiweghahn, durch den sie einerseits mit der

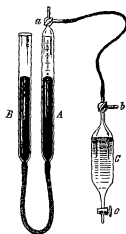


Fig. 212.

Gasquelle, andererseits mit einer biegsamen Kapillare, die in den meisten Fällen aus Blei oder Stahl mit Bleiumhüllung bestehen kann²⁾, verbunden ist. Die Kapillare wird in das obere Rohr des Absorptionsgefäßes *C* gekittet. *C* trägt oben gleichfalls einen Dreiweghahn, unten einen gewöhnlichen Hahn mit kapillar ausgezogener Spitze, und wird mit der gasfreien Flüssigkeit völlig gefüllt (s. weiter unten).

Das Einkitten geschieht folgendermaßen³⁾: Um das Kapillarenende *a* (Fig. 213) wird in einer Entfernung von etwa 6 cm vom Ende eine Messinghülse *b* angelotet, in die das erweiterte Ende der Schüttelgefäßröhre paßt. *b* füllt man



Fig. 213.

mit geschmolzenem Wachskolophoniumkitt, schiebt *d* über *a*, saugt den Kitt bis zum Ende von *a* auf und läßt ihn erstauen. Für Temperaturen, die dieser Kitt nicht verträgt, muß Metallkitt genommen werden; vgl. auch Caubet⁴⁾ und Steinmetz⁵⁾. An Stelle der Metallkapillaren können lange Spiralen aus dünnem Glasrohr dienen. Sie machen das Einkitten entbehrlich.

Um eine Bestimmung auszuführen, wird die Meßröhre ganz mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber, in gewissen Fällen Wasser) gefüllt, dann wird die Gasquelle oben angebracht und zunächst durch passende

¹⁾ Vgl. darüber Cassuto, Physik. Zeitschr. 5, 223 (1904).

²⁾ Vgl. S. 238, Anm. 2.

³⁾ Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 260 (1904). Dasselbst auch eine verbesserte Bürette und technische Einzelheiten.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 346 (1902).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 457 (1905).

Stellung der Dreiweghähne die biegsame Kapillare mit dem Gas durch Verdrängen gefüllt. Dann schließt man den Dreiweghahn an dem Absorptionsgefäß völlig und stellt den am Meßrohr so, daß das Gas in dieses treten kann. Nach einiger Zeit wird Volum, Temperatur und Barometerstand abgelesen, worauf man die Hähne so stellt, daß der Gasinhalt der Röhre mit dem Absorptionsgefäß in Verbindung steht. Unter Hebung des Niveaurohres öffnet man den unteren Hahn des Absorptionsgefäßes und läßt von dem Inhalt eine mittels eines Meßkölbchens genau bestimmte Menge (etwa 20 cm³) austreten. Nun wird der untere Hahn geschlossen und unter regelmäßigem Schütteln die Absorption bewerkstelligt. Man folgt mit dem Niveaurohr der Volumverminderung im Meßrohr, bis auch bei andauerndem Schütteln das Volum sich nicht mehr vermindert.

Da die Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert (etwa ein Prozent pro Grad), so bringt man das Schüttelgefäß am besten in einen Thermostaten (bis dicht an den oberen Dreiweghahn). Um eine Berührung des unteren Hahnes mit der Thermostatenflüssigkeit zu verhindern, stülpt man mittels eines geschlitzten Gummistopfens ein Becherglas darüber. Beim Schütteln muß man das Absorptionsgefäß schräg halten, damit keine Flüssigkeitstropfen in den Dreiweghahn und an die Kittstelle gelangen.

Je nach den Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, gelten für die Berechnung verschiedene Formeln. Wenn die absolute Temperatur der Burette am Anfang (${}_HT_a$) und am Ende des Versuchs (${}_HT_c$) verschieden ist und ebenso der Barometerstand (H_a resp. H_c), ferner das Gas in der Bürette mit den Flüssigkeitsdämpfen gesättigt war (deren Partialdruck bei der Temperatur T mit q bezeichnet werden soll), so gilt für die Löslichkeit l des Gases bei der Schlußtemperatur des Absorptionsgefäßes (resp. der Thermostatentemperatur) ${}_AT$ die Formel

$$l_A^T = \frac{{}_BV_a \frac{H_a - p_A^T}{H_c - p_A^T} \cdot \frac{{}_AT}{{}_BT_a} - {}_BV_c \frac{H_c - p_B^T}{H_c - p_A^T} \cdot \frac{{}_AT}{{}_BT_c} - {}_AV}{V_A}$$

Hier bedeutet ${}_BV_a$ das Anfangsvolum, ${}_BV_c$ das Endvolum des Gases in der Bürette, ${}_AV$ den Gasraum im Absorptionsgefäß und V_A das Flüssigkeitsvolum.

Ändert sich weder der Barometerstand (H) noch die Bürettentemperatur (${}_HT$) während des Versuchs und füllt man die Bürette mit trockenem Gas, so vereinfacht sich die Formel wesentlich. (Man muß aber

dann darauf achten, daß das Gas nur aus der Bürette in das Absorptionsgefäß tritt, nie in umgekehrter Richtung.)

$$L_A^T = \frac{({}_B V_a - {}_B V_s) \frac{H}{H - p_a} \frac{{}_A T}{{}_B T} - {}_A V}{V_d}$$

Um nach dieser Methode die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, muß man die Meßröhre und das Absorptionsgefäß sachgemäß wählen. Bei Gasen, die nur wenig absorbiert werden, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, wird man ein schmales Meßrohr und ein großes Absorptionsgefäß nehmen, bei Kohlendioxyd, Stuckoxydul und ähnlichen Gasen umgekehrt. Die Löslichkeit der ersteren ist rund 0,3, die der letzteren annähernd 3.

Die Fehler der Messung werden wesentlich durch den Dampfdruck des Lösungsmittels bedingt und können bei sauberem Arbeiten unter ein Prozent der Löslichkeit herabgedrückt werden¹⁾. (Nachtrag.)

Das eben beschriebene Verfahren erfordert relativ große Mengen von Flüssigkeit, besonders bei schwerlöslichen Gasen. Erheblich weniger verlangt bei gleicher Genauigkeit die folgende Anordnung²⁾.

Das Absorptionsgefäß *A* von etwa 25 cm³ Fassungsraum trägt einerseits ein U-förmiges Kapillarrohr 2, welches mit einer Millimeterteilung von 20 cm Länge versehen ist und das Gasmeßrohr bildet. Ein zweites, um 120° gegen das erste versetztes Kapillarrohr 3 dient zur Einführung des Gases vom Vorratsgefäß her. Rechts an 2 schließt sich das Manometer an. Der Stöpsel des Gefäßes *A* enthält zwei Durchlässe (Fig. 215), einen horizontalen, dessen Enden um 120° voneinander abstehen, und einen vertikalen, mit einer kleinen kugelförmigen Erweiterung zum Schutz gegen Spritzen beim Schütteln. Diese Einrichtung erlaubt, entweder 3 oder 2 mit dem Gefäß oder 3 mit 2 zu verbinden, ohne daß dabei eine der anderen Verbindungen passiert wird, was wesentlich ist. Der ganze Apparat steht in einem durchsichtigen Thermostaten. Vor Beginn der Messung ist das Volum von *A*, der Bohrungen und des Rohrs 2 genau zu ermitteln — durch Auswägen oder durch Komprimieren einer abgemessenen Gasmenge. Man füllt dann in *A* durch

¹⁾ Vgl. Just, Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 342 (1901), wo auch ältere Literatur; Skirrow, ebenda 41, 139 (1902); Geffcken l. c.; Christoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 321 (1905); Rex, ebenda 55, 355 (1906); L. Winkler, Ber. d. Chem. Ges. 24, 3609 (1891); C. Muller, Zeitschr. f. phys. Ch. 81, 483 (1913); v. Hammel, ebenda 90, 121 (1915).

²⁾ Drucker u. Moles, Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 405 (1910). Dasselbst ausführliche Beschreibung des Arbeitsverfahrens.

den Hahn *C* aus einem Vorratskolben mit Ansatzrohr das Gefäß fast voll mit möglichst gasfreiem Lösungsmittel, evakuiert es dann zur völligen Entgasung und läßt dann Gas durch 3 in 2 eintreten. Nachdem dort die Menge festgestellt ist, läßt man es nach *A* eintreten und wiederholt eventuell dieses Verfahren so oft als nötig. Die Auflösung kann in *A* durch leichtes Schütteln — was selbst bei Glyzerin sich als ausreichend erwiesen hat — oder durch einen von außen betätigten magnetischen Rührer

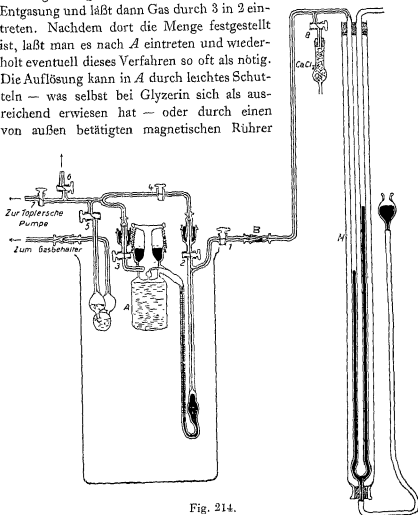


Fig. 214.

nach Kuenen (vgl. S. 264) beschleunigt werden; sie erfordert je nach Zähigkeit des Lösungsmittels und Diffusionsgeschwindigkeit des Gases eine halbe Stunde bis einen Tag.

Wenn bei der Auflösung merkliche Volumänderungen auftreten, so sind diese gesondert zu bestimmen. Hierfür eignet sich das Ångströmsche Absorptionsdilatometer¹⁾ (Fig. 216). Die beiden kapil-

¹⁾ Vgl. Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 319 (1907)

laren Schenkel tragen Teilungen. Nach Auswagen des Fassungsvermögens wird die Flüssigkeit eingefüllt, ihr Stand abgelesen und dann durch den linken Ansatz eine abgemessene Gasmenge eingeführt. Wenn diese ganz gelöst ist (Schütteln), liest man wie der das Volumen ab. Erforderlich ist sehr große Temperaturkonstanz, auf weniger als $0,01^\circ$.

Unter Umständen ist bei der Berechnung des Druckes die durch die Auflösung verursachte Dampfdruckerniedrigung in Betracht zu ziehen (vgl. Kap. 12).

Reine Gase. Sauerstoff. Das reinste Produkt erhält man durch Erhitzen von grobkörnigem Kaliumpermanganat und Leiten durch Asbestwolle (gegen Staub) und festes Ätzkali (gegen organische Oxydationsprodukte). Es ist ratsam, das Entwicklerrohr und den Rezipienten vorher auszupumpen. Elektrolytisch entwickelter Sauerstoff enthält meist Wasserstoff (vgl. Knallgasvoltameter, Kap. 17), der über Platinasbest verbrannt werden kann. Weitgehend schützt gegen diese Verunreinigung die Anordnung von Gaede¹⁾ (Fig. 217), bei welcher an der zu *A* parallel gelegten Nebenanode *C*, welcher ein Widerstand vorgeschaltet ist, ein schwacher Sauerstoffstrom entwickelt wird.

Falls etwas erhöhter Druck erwünscht ist (Gaselektroden), so verwendet man einen hohen Standzylinder. Der Apparat nimmt dann die Gestalt der Fig. 217 an. In das mit seitlichem Ablaufhahn versehene innere Glockenrohr ist oben dicht ein Glasrohr eingekittet, welches unten eine spiralförmige Nickelblechelektrode *A* trägt. Es dient in diesem Falle als Anode.

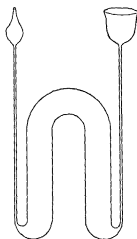


Fig. 216.

Eine zweite Nickelblechelektrode *B* liegt im äußeren Räume, unter ihr

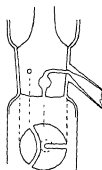


Fig. 215

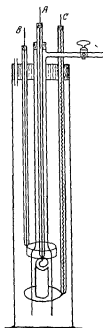


Fig. 217

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 41, 289 (1913). Vgl. auch Niese, Physik. Zeitschr. 24, 12 (1923).

ein Nickeldrahttring *C*, die Hilfsanode. In deren Zuführungsrohr ist ein dünner Widerstandsdraht (etwa 30 Ohm) eingelegt. *C* und *A* werden parallel geschaltet, das Ganze mit konzentrierter Kalilauge gefüllt und der Deckel *D* nicht luftdicht aufgesetzt. Da der Strom sich selbsttätig bei *A* abstellt, kann man den Apparat dauernd unter Spannung (10–20 Volt) stehen lassen.

Sauerstoff aus Kaliumchlorat leite man zwecks Entfernung von Chlor und Chloroxyden über auf Rotglut erhitztes Silber, dann durch die üblichen Reinigungsmittel KOH, H_2SO_4 (Morley, Stas). Bombensauerstoff kann außer Edelgasen und Wasser H_2 , N_2 und CO_2 enthalten.

Wasserstoff erhält man aus reinem¹⁾ Aluminium und Wasser, das mit etwas Quecksilberchlorid versetzt ist; die Geschwindigkeit läßt sich durch Temperaturregulierung auf dem Wasserbade einstellen. Bei frischer Füllung entwickelt er sich zunächst sehr langsam. Solcher Wasserstoff braucht meist nur getrocknet zu werden. Elektrisch entwickelt man das Gas wie Sauerstoff, am besten in dem Apparat Fig. 217 bei umgekehrter Schaltung, die letzten Sauerstoffspuren werden entfernt, wenn man das Gas durch Pyrogallol²⁾ oder über glühendes Kupfer oder Platinasbest leitet. Nach Lewis eignet sich auch ein in einem Rohr axial befestigter glühender Platindraht. Soll der Wasserstoff ganz besonders rein sein, so absorbiert man ihn in ausgegluhtem Palladium und setzt ihn durch Erwärmen nach Bedarf in Freiheit. 1 g Palladium vermag etwa 100 cm³ Wasserstoff von Atmosphärendruck aufzunehmen.

Eine auf der Wirkung von erhitztem Kaliummetall beruhende Anordnung ist nach Gehlhoff³⁾ imstande, die letzten Reste von Sauerstoff und Stickstoff aus Wasserstoff zu entfernen.

Stickstoff aus Bomben muß von Sauerstoff und Kohlendioxyd befreit werden. Das in ihm zurückbleibende Argon wird in den meisten Fällen nicht stören.

Um reinen Stickstoff zu gewinnen, läßt man⁴⁾ auf Kupferdrehspane oder mit Platin behandelte Eisenspane Salpetersäure tropfen (Dichte 1,2) und leitet das entwickelte Stickoxyd durch wässriges Ammoniak (von maximal 0,92 Dichte), dann über eine Kupferdrahtnetzrolle, die in Hartglasrohr stark erhitzt wird. Dann wird der Ammoniaküberschuß mittels verdünnter Schwefelsäure entfernt und das Gas über Kali und

¹⁾ Unreines Metall entwickelt Verbindungen von Silicium, Arsen und Phosphor, die durch Permanganat (konzentrierte Lösung) zu entfernen sind.

²⁾ Kali: Pyrogallol: Wasser = 1:1:4.

³⁾ Verh. d. D. Physik. Ges. 13, 271 (1911).

⁴⁾ Baxter u. Hickley, Ref. Z. anal. Chem. 44, 556 (1905).

konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Statt Stickoxyd kann man auch aus Ammonnitrat entwickeltes Stickoxydul verwenden, muß aber dieses zur Vermeidung von Explosionsgefahr vor der Beladung mit Ammoniak erst über glühenden Platinasbest leiten.

Einfacher und meist genügend ist die Entwicklung aus Ammonnitrit (aus $\text{KNO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) in wässriger Lösung bei etwa 100° . Das Gas ist mittels Ferrosulfatlösung und Kali zu reinigen und durch Schwefelsäure, eventuell Phosphorsaure zu trocknen.

Van Brunt¹⁾ hat die Anordnung Fig. 218 angegeben. In *B* befinden sich Kupferspäne, in *A* eine Lösung von Cuproammonkarbonat. Ein seitlich eintretender, wenn nötig CO_2 -freier Luftstrom — von geringem Überdrucke — steigt von *C* aus auf und nimmt dabei die Lösung tropfenweise mit, wobei der Sauerstoff absorbiert wird. Die Lösung regeneriert sich auf dem metallischen Kupfer, der Stickstoff tritt bei *E* aus und wird mittels Schwefelsäure gereinigt.

Stickoxydul entwickelt man aus reinem Ammonnitrat, das mit dem doppelten Gewichte Glycerin unter Zusatz von ein wenig konzentrierter Schwefelsäure vermischt und auf etwa 160° erwärmt ist. Es wird mittels Alkali und Schwefelsäure gereinigt²⁾.

Sehr gut eignet sich das Verfahren von Guye und Bogdan³⁾, konzentrierte Natriumnitritlösung in Lösung von Hydroxylaminsulfat oder -chlorid einzutropfen.

Quartaroli⁴⁾ empfiehlt Entwicklung aus wasserfreier Ameisensäure und Kaliumnitrat bei 40° .

Stickoxyd wird durch Eintropfen von Salpetersäure auf Eisen oder Ferrosalze dargestellt, dabei kann jedoch etwas Stickoxydul und sogar

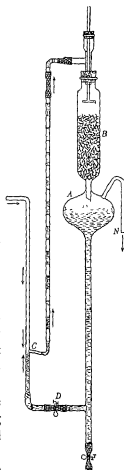


Fig. 218

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 36, 1448 (1914); Ref. Mech.-Ztg. 1915, S. 159. Statt Kupfer und Cuprosalz dürfte auch reines Eisen und Ferrosalz brauchbar sein. Die Anordnung soll sich auch für andere Zwecke eignen.

²⁾ Mai, Ber. d. Chem. Ges. 34, 3805 (1901)

³⁾ Journ. chim. phys. 3, 537 (1905).

⁴⁾ Gazz. 41, II 53 (1911).

Stickstoff entstehen¹⁾. Es kann auch durch Einwirkung von Quecksilber auf Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden, ist aber dann nicht völlig frei von Oxydul und höheren Oxyden. Sehr zu empfehlen ist die Entwicklung durch Zerfall der salpetrigen Säure²⁾. Man läßt konzentrierte Schwefelsäure langsam in sechsprozentige Natriumnitritlösung einfließen, trocknet das Gas und reinigt es durch Kondensation und Destillation.

Gleichfalls sehr reines Gas erhält man nach Winkler³⁾ durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf salpetrige Säure.

Stickoxydul und Stickoxyd sind aus sauerstofffreien Apparaten zu entwickeln (siehe unten „Gasentwickler“) und mit H_2SO_4 zu waschen.

Ammoniak ist in Bomben käuflich. Es kann die Bestandteile der Luft enthalten. Im Laboratorium kann es aus seiner konzentrierten Lösung durch Kochen mit oder ohne Zusatz von Kalk oder Alkalien entwickelt werden, enthält dann aber Wasserdampf. Ammonsalze, am besten Karbonat, entwickeln mit Kalk beim Erwärmen einen gleichmäßigen reinen Gasstrom; man Sorge, daß das Gemisch nicht zu feinpulvrig sei, und mische groben Sand oder ähnliche Auflockerungsmittel bei. Getrocknet wird das Gas über festem Ätzkali.

Muß das Gas besonders rein sein, so absorbiere man es in trockenem Chlorsilber und entwickle es aus diesem durch Erwärmen. Organische Amine zerstört man vor dem Absorbieren durch Leiten über glühenden Kalk; dabei entsteht etwas Stickstoff und Wasserstoff.

Kohlendioxyd. Das flüssige Kohlendioxyd in Bomben enthält Wasser und die Bestandteile der Luft. Reines Gas erhält man durch Erhitzen von Natriumbikarbonat in einem Rohr, aus dem die Luft vertrieben ist. Ein Gemisch von einem Teil dieses Salzes mit drei Teilen Kalumbichromat entwickelt bei vorsichtigem Erhitzen zur Schmelzung in Hartglas einen gleichmäßigen Strom reinen Kohlendioxydes (Travers-Streicher, Exp. Unters. von Gasen).

Die Entwicklung aus Marmor und Salzsäure genügt sehr oft. Zu entfernen sind Sauerstoff, Wasser und die mitgerissene Salzsäure. Siehe auch Bradley und Hale⁴⁾.

Kohlenoxyd wird entweder aus Oxalsäure und Schwefelsäure entwickelt und ist dann von Kohlendioxyd zu befreien, oder aus Natriumformiat und dem acht- bis zehnfachen Gewicht sechsundsechzigprozen-

¹⁾ R. Wh. Gray, Journ. Chem. Soc. 87, 1601 (1905).

²⁾ Guye u. Davila, Mém. Soc. Phys. Genève 35, 627 (1908).

³⁾ Ber. d. Chem. Ges. 34, 1408 (1901).

⁴⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1090 (1908).

tiger Schwefelsäure. Es ist über festes feuchtes Kali und durch konzentrierte Schwefelsäure zu leiten.

Chlor wird aus karbonatfreiem, wenn nötig vorher mit Salpetersäure ausgekochtem und gewaschenem Braunstein und Salzsäure entwickelt und mittels entwässerten Kupfersulfates getrocknet. Kupfersulfat absorbiert Wasser ziemlich langsam, wenn auch sehr weitgehend; man lasse daher den Strom nicht zu schnell gehen und Sorge für genügend innige Berührung mit dem Gase. Die Apparate dürfen nicht mit Kautschuk oder Kork verbunden werden.

Über elektrolytische Entwicklung aus geschmolzenem Chlorsilber vgl. Mellor und Russell¹⁾.

Chlor aus Bomben ist von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff zu befreien. Nach Moser²⁾ reinigt man es am besten mittels nochmaliger Kondensation in Kohlensäureschnee, es ist dann nur noch CO₂ und Wasser zu entfernen. (Glashähne sind mit Paraffin oder den auf S. 223, Anm. 3 erwähnten Mitteln zu schmieren.)

Chlorwasserstoff. Geschmolzenes Chlornatrium wird in einem Hartglaskolben erhitzt und durch langsam zutropfende konzentrierte Schwefelsäure zersetzt. Sind die beiden Stoffe rein und pumpt man vor Beginn der Entwicklung die Luft weg, so braucht das Gas nur getrocknet zu werden. Sehr reines Gas erhält man aus SiCl₄ und Wasser³⁾.

Schwefeldioxyd ist flüssig in Bomben oder starken Glasflaschen (Beckmann) käuflich. Es ist nach Trocknung für die meisten Zwecke verwendbar. Anderenfalls wird es kondensiert und rektifiziert. Man kann es auch aus der käuflichen Sulfitlauge durch Kochen oder Zutropfen von Schwefelsäure gewinnen. Zu entfernen ist CO₂.

Schwefelwasserstoff wird, wenn die Reinheit des aus Schwefel-eisen entwickelten Gases nicht genügt, aus einem Gemisch von Chlormagnesium und Calciumsulfid durch Auftropfen von Wasser entwickelt und über Phosphorpentoxyd getrocknet (Travers-Estreicher).

Argon wird aus Luft gewonnen, indem man nach Entfernung von Kohlendioxyd und Sauerstoff den Stickstoff in glühendem Kalkmagnesiumgemisch oder in Calciumcarbid⁴⁾ absorbiert.

Auch die Kaliumzelle von Gehlhoff (vgl. S. 292) eignet sich zur Gewinnung oder Reinigung des Luftargons

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 1272 (1902).

²⁾ Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, F. Enke (1920).

³⁾ Gray u. Burt, Journ. Chem. Soc. 95, 1633 (1909).

⁴⁾ F. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 107 (1907); 43, 1435 (1910).

Sehr reines Äthylen erhält man durch Auftropfen von reinem Alkohol auf zu 200° erhitzte Phosphorsäure (H_3PO_4). Dabei als einzige Verunreinigung neben etwas Sauerstoff auftretende kleine Mengen von

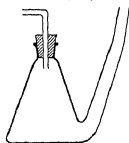


Fig. 219.

oligen Stoffen werden durch Kondensation in einem in Eis und Salz stark gekühlten Rohr entfernt¹⁾.

Methan gewinnt man am besten nach Sabatier²⁾ durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Äthan entwickelt man durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumacetat (vgl. Travers-Estreicher).

Es wird gereinigt³⁾ mittels rauchender Schwefelsäure, sodann alkalischer Hydrosulfidlösung und festem Ätzkali, zuletzt getrocknet.

Acetylen aus Calciumcarbid und Wasser muß von seiner Hauptverunreinigung, dem Phosphorwasserstoff, mittels Silbernitratlösung befreit werden. Die Entfernung der zahlreichen anderen Verunreinigungen geringen Betrages wird meist nicht nötig sein; sie kann nur durch Kondensieren und Rektifizieren bewirkt werden.

Zur Entwicklung benutzt man eine Radfahrlaterne oder einen Kolben der Fig. 219. Man füllt diesen mit Wasser zu $\frac{3}{4}$ und wirft nach Bedarf Karbid durch das Ansatzrohr ein.

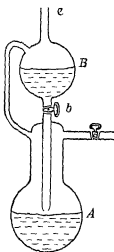


Fig. 221.

Gasentwickler. Da es in vielen Fällen wesentlich ist, vor Beginn der Entwicklung die Luft aus dem Generator zu entfernen, so empfiehlt sich der Gebrauch der beistehend gezeichneten Apparate. Der erste⁴⁾ (Fig. 221) eignet sich für zwei Flüssigkeiten. Man bringt die eine in den Behälter A, die andere in den Trichter B, evakuiert durch e, öffnet dann den Hahn b, läßt ein wenig Gas entwickeln, schließt b, pumpt wieder aus und so fort. Ist die Luft entfernt, so schmilzt man bei e ab. Apparat Fig. 220 dient für Entwicklung durch Erwärmen

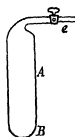


Fig. 220.

¹⁾ Newth, C. Bl. II, 177 (1901).

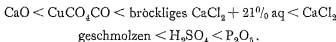
²⁾ „Die Katalyse in der organ. Chemie“. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1925.

³⁾ Kuenen, Phil. Mag. 40, 177 (1895).

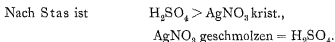
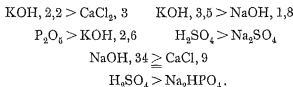
⁴⁾ Guye und Bogdan, Journ. chim. phys. 3, 537 (1906)

und wird analog behandelt. Man füllt von *B* aus ein, kehrt den Apparat um, schmilzt bei *B* zu und kann dann durch *e* auspumpen.

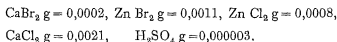
Trocknen. Das Trocknen von ruhenden oder strömenden Gasmassen ist unter Umständen keine ganz leichte Aufgabe; noch schwieriger ist oft das Trockenhalten nach erfolgter Trocknung. Für Gase dienen meist Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphor pentoxyd. Die Wirkung hängt von der Aufnahmefähigkeit des Trockenmittels, also seinem Wasserdampfdrucke in feuchtem Zustande, und der Aufnahmegeschwindigkeit ab. Zur Orientierung in praktischen Fällen möge folgende Wirksamkeitsreihe¹⁾ dienen:



Ferner hat Müller-Erzbach²⁾ gefunden:



Baxter und Warren³⁾ geben an, daß Luft bei 25° über folgenden Stoffen getrocknet pro Liter g Gramm H₂O enthält:



Sehr kräftige Wirkung soll nach Johnson⁴⁾ aus dem Hydrat durch schwaches Gluhen gewonnene Tonerde haben

Chlorcalcium wirkt noch bei einem Wassergehalte von über 20 %, also etwa als Dihydrat, fast ebenso stark wie geschmolzen, doch hat die Temperatur bei ihm großen Einfluß. Der Dampfdruck⁵⁾ beträgt bei etwa 26 % Wassergehalt 1,55 mm Hg bei 20°, von — 2° bis + 30° gilt

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 4, 177 (1865); ferner Laspeyres, Journ. pr. Chem. (2), 11, 26 (1875).

²⁾ Ber. d. Chem. Ges. 14, 1093 (1881). Die Zahlen bedeuten Prozent Wassergehalt.

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 33, 340 (1911).

⁴⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 34, 340 (1912).

⁵⁾ Dibbitts, Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 160 (1876).

mit genügender Genauigkeit die Formel $\log p = 0,190 + 0,0360 (t^0 - 20^0)$ in dekadischen Logarithmen.

1 l Luft, die an dieses Chlorcalcium bei 0^0 nichts mehr abgibt, kann also noch $\frac{18 \cdot 1000 \cdot 0,29}{22,4 \cdot 760} = 0,31$ mg Wasser enthalten.

Reine Schwefelsäure ($d_4^{18} = 1,838$) trocknet noch kräftiger als wasserfreies Chlorcalcium, wenn auch nicht merklich schneller. Bei langsamem Durchleiten läßt sie in 100 l Luft etwa $\frac{1}{4}$ mg Wasser zurück¹⁾. Oberhalb 30^0 arbeitet sie merklich schlechter als bei Zimmertemperatur; der Unterschied kann schon bei gewöhnlichen Fällen von einigem Belang sein (Dibbitts l. c.). Das stärkste bekannte Trockenmittel ist Phosphor-pentoxyd. Es läßt in 10000 l Luft bei vorsichtigem Durchleiten nicht mehr als $\frac{1}{4}$ mg Wasser zurück²⁾. Soll aber dieser Effekt erzielt werden, so muß das Präparat besonders sorgfältig dargestellt werden. Wenn Umsublimieren³⁾ nicht genügt, muß es synthetisch aus Phosphor und Sauerstoff im Versuchsgefäße dargestellt werden (Baker). Besteht ein Anlaß, saure Trockenmittel zu vermeiden, z. B. bei Ammoniak, so kann man das sehr intensive dem P_2O_5 gleichwertige Trockenmittel verwenden, das durch Mischen von Salpeter mit dem doppelten Gewichte feinen Kupferpulvers und Erhitzen im Eisenschiffchen auf Rotglut entsteht (Stas). Jod trocknet man über Calciumnitrat (Stas), Chlor über Kupfersulfat.

Eine sehr intensive Trocknung erzielt man durch Kälte. Chlorcalcium-Eis (-50^0) als Bad reduziert den Wasserdampfdruck auf 0,034, Kochsalz-Eis (-20^0) auf 0,70 mm Hg. Mittels rechnerischer Extrapolation⁴⁾ berechnet ersich für Kohlendioxyd-Äther (-80^0) auf 0,0004 mm Hg, also kleiner als über reiner Schwefelsäure von Zimmertemperatur (0,0031 mm)⁵⁾. Flüssige Luft dürfte Phosphor-pentoxyd weit übertreffen.

Die Trocknungsgeschwindigkeit der festen Mittel hängt von Oberflächenerscheinungen ab, $CaCl_2$ und P_2O_5 nehmen die ersten Wasserspuren nur langsam an, man kann daher oft mit dem bröckligen Chlorcalcium bessere Wirkung erzielen als mit geschmolzenem.

Zum Erzielen weitgehender Trocknung brauchen Trockenröhren, wenn die Gase mit mäßiger Geschwindigkeit strömen, nicht sehr lang zu sein, ein halbes Meter reicht meistens völlig aus. Kautschukschlauche sollen wenn möglich vermieden werden, selbst dickwandige. Den Ein-

¹⁾ Dibbitts, Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 160 (1876)

²⁾ Morley, Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 535 (1885); 27, 1 (1888).

³⁾ Johnson, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 460 (1908).

⁴⁾ Scheel, Verh. D. Phys. Ges. 301 (1905).

⁵⁾ Morley, vgl. Scheel.

tritt von Feuchtigkeit durch sie kann man durch dichtes Umwickeln mit Metallfolie sehr vermindern (Stas).

Eine getrocknete Gasmasse kann, selbst wenn sie dicht abgeschlossen ist, wieder feucht werden, wenn die Wand adsorbiertes Wasser enthält. Solche Haute sind unter Umständen sehr hartnäckig, je dünner, um so mehr¹⁾. Um sie unmerkbar zu machen, kann monate- oder jahrelange Trocknung mit P_2O_5 nötig sein (Baker), doch sind die Fälle, wo so geringe Spuren stören können, ungewöhnlich. Die Dicke der Haut variiert je nach dem Wandmaterial. Metalle nehmen nur wenig auf und lassen sich meist auch ausglühen, Glas, wenn es nicht mit Wasser ausgelaugt oder gedämpft ist, erheblich mehr, und zwar gutes Hartglas weniger als weiches²⁾. Bei hartem Glase ist die Haut bei gleicher Behandlung sehr konstant (Stas, Marignac). Siegelack, Schellack, Firnis nehmen sehr viel Wasser an³⁾.

Nach v. Pirani⁴⁾ kann die Gashaut von Glas durch von einem Glühdraht ausgehende Elektronen und Spülen mit Quecksilberdampf entfernt werden.

Um einen Gasstrom mit Wasserdampf von bestimmtem Drucke zu beladen, leitet man ihn über ein Hydrat von bekanntem Dampfdrucke oder durch passend verdünnte Schwefelsäure. Der Wasserdampfdruck über diesem Gemisch beträgt⁵⁾ p mm Hg für g Gramm H_2SO_4 in 100 g bei t°

$t = 20^\circ$		$g = 24,25$	
g	p	t	p
24,3	14,48	8,5	6,83
33,1	12,32	13,0	9,23
37,7	10,83	14,8	10,35
43,8	8,49	16,4	11,42
52,1	5,79	20,3	14,64
57,7	3,73	24,5	18,90
64,5	2,24	29,2	24,97

¹⁾ Vgl. etwa Scheel u. Heuse, Verh. d. Phys. Ges. 6, 785 (1908); Drucker u. Ullmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 567 (1910), Drucker, Jiménez u. Kangro, ebenda 90, 541 (1915); Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl.

²⁾ Quantitative Angaben über verschiedene Glassorten bei Guichard, C. R. 152, 876; Ref. Mech.-Ztg. 1901, S. 96.

³⁾ Ihmori, Wied. Ann. 31, 1006 (1887). Über Glas vgl. Mylius, Zeitschr. anorg. Chem. 55, 101 u. 233 (1907).

⁴⁾ Zeitschr. f. Phys. 9, 327 (1922)

⁵⁾ Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen. IV. Aufl. Daselbst und in der V. Aufl. weitere Angaben. Bei höherer Temperatur darf kein reduzierendes Gas verwendet werden. Vgl. ferner Obermiller, Zeitschr. f. physik. Chem. 109, 145 (1924)

$t = 20^{\circ}$		$g = 24,25$	
g	p	t	p
73,1	0,85	39,0	43,28
84,5	0,15	48,0	69,21
		50,0	79,59

Flüssigkeiten trocknet man je nach ihrem chemischen Verhalten über CuSO_4 , CaCl_2 , K_2CO_3 , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 , ZnCl_2 oder P_2O_5 . Sehr intensiv trocknet metallisches Natrium als Draht und besonders Calcium¹⁾ in Spanen.

Man kann auch in der beschriebenen Weise getrocknete Gase durchleiten. Aufbewahrt werden getrocknete Flüssigkeiten am besten in zugeschmolzenen Röhren, da sie sehr schnell Wasser aufnehmen; sogar

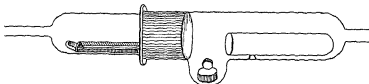


Fig. 222.

Stoffe wie Benzol sind deutlich hygroskopisch. Solche Wasserspuren können besonders bei Geschwindigkeitsmessungen sehr erheblich stören²⁾; umgekehrt ist es möglich, durch solche Messungen Spuren von Wasser zu bestimmen.

Feste Stoffe trocknet man fein zerrieben durch Überleiten getrockneter Gase, am besten Stickstoff, unter Erwärmen oder unter Schmelzen. Ein für kleine Mengen sehr brauchbarer Apparat ist von Richards³⁾ angegeben worden (in Fig. 222 von oben gesehen).

Die Substanz kommt in das Schiffchen, ein Wägegias nach rechts, dessen Stopfen in die Beule. Man leitet trockenes Gas durch, erhitzt, läßt nach Abkühlen das Schiffchen ins Wägegias, darauf den Stopfen gleiten, trennt den Schliff und nimmt das Glas heraus. Der Apparat kann auch für andere Zwecke als zum Trocknen dienen.

Die Herstellung gasfreier Flüssigkeiten ist eine nicht ganz leichte Arbeit. Man verbindet den Kochkolben K (Fig. 223) durch einen dick-

¹⁾ R. W. Winkler, Ber. Chem. Ges. 38, 3612 (1905). Zu beziehen von den Elektrochem. Werken in Bitterfeld.

²⁾ H. Goldschmidt, Intern. Congr. Rom 1906, VI, 159 (1906); H. v. Halban, Zeitschr. phys. Chem. 67, 138 (1909).

³⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 16, 178 (1898). Er kann auch aus Quarz angefertigt und direkt mit Heizband bewickelt werden. Richards u. Willard. (Carnegie Nt. 125.)

wandigen Gummischlauch mit übergeschobenem Schraubenquetschhahn unter Zwischenschaltung eines Rückflußkühlers mit einer Wasserluft-

pumpe und kocht unter vermindertem Drucke so lange aus, bis sich beim Schütteln das metallische Klappern hören läßt, welches für gasfreie Flüssigkeiten charakteristisch ist. Alsdann wird

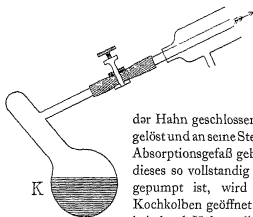


Fig. 223.

der Hahn geschlossen, der Kühler abgelöst und an seine Stelle das zu füllende Absorptionsgefäß gebracht. Nachdem dieses so vollständig wie möglich leer gepumpt ist, wird der Hahn zum Kochkolben geöffnet, und die Flüssigkeit durch Höherstellen oder schwaches Erwärmen des Kolbens in das Absorp-

tionsgefäß getrieben, worauf dieses abgeschmolzen wird.

Bei Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, müssen Gummischlauch und Quetschhahn durch Schliff und Glasshahn ersetzt werden, was verschiedene Unbequemlichkeiten zur Folge hat. Man kann sich häufig dadurch helfen, daß man ein aufrechtes zylindrisches Siedegefäß *A* (Fig. 224) anwendet, welches mittels des Schliffes *a* mit dem Rück-

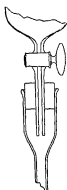


Fig. 225.

flußkühler (*B*) verbunden ist. Nach dem Auskochen läßt man *A* erkalten, während die Luftpumpe in Betrieb ist. Darauf läßt man vorsichtig Luft ein und senkt gleich darauf ein Rohr, das in der in Fig. 225 angedeuteten Weise mit dem unteren Hahn des Absorptionsgefäßes verbunden ist, bis zum Boden des Siedegefäßes und füllt das Absorptionsgefäß durch Auspumpen mit der Flüssigkeit. Vermeidet man bei diesen Operationen das Schütteln des Siedegefäßes, so bleibt die aufgesogene Flüssigkeit luftfrei.

Ein anderer einfacher Apparat¹⁾ ist in Fig. 226 dargestellt. Der Gebrauch ist ohne weiteres verständlich; will man Kautschuk ganz vermeiden, so setzt man an das Abfüllrohr hinter den Hahn einen Schliff an.

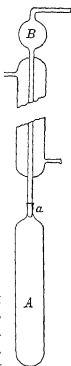


Fig. 224.

¹⁾ Drucker u. Moles, Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 409 (1910).

Das heftige Stoßen der Flüssigkeit beim Auskochen kann durch Anwendung eines elektrischen Siederleuchters (vgl. Kap. 9) vollkommen vermieden werden.

Chemische Methoden. In allen Fällen, wo es einfache und analytische Methoden gibt, kann man gelöste Gasmengen dadurch bestimmen, daß man mittels langer Schüttelns oder Durchleitens die

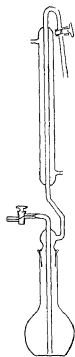


Fig 226

Flüssigkeit mit dem Gase sättigt und dann in einem gemessenen Teile derselben den Gehalt bestimmt. Solche Methoden sind für Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlor, Chlorwasserstoff usw. anwendbar. Soll die Sättigung unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre erfolgen, so benutzt man Gasmenge, in welchen man den Teildruck des fraglichen Gases so klein wie man will machen kann. Allerdings ist es nicht leicht, die erforderlichen größeren Gasmengen von gleichförmiger Zusammensetzung in Betrieb zu setzen, da das anzuwendende Sperrwasser sehr leicht Änderungen im Mengenverhältnis bewirkt.

Umgekehrt kann man häufig die Gasphase bequemer analysieren, und kann dann — was häufig sehr wichtig ist — den Teildruck eines flüchtigen Bestandteils über einer gegebenen Lösung bestimmen. Bei der dynamischen Methode der Mitführung durch ein indifferentes Gas macht man hierbei wieder von dem Satze Gebrauch, daß der Teildruck der einzelnen Komponenten eines flüssigen Gemisches in einem indifferenten Gase gleich dem im Vakuum ist.

Wegen der möglichen Konzentrationsänderung an der Oberfläche wird man hier darauf zu achten haben, daß die Zusammensetzung der Lösung sich nicht ändert und daß das Gleichgewicht wirklich erreicht ist (vgl. S. 303).

Die Analyse des Dampfgemenges kann in mannigfacher Weise vorgenommen werden: Salzsäuredämpfe werden in Wasser geleitet und titriert oder durch die Leitfähigkeitszunahme gemessen¹⁾; Alkoholdämpfe über wässrigen Lösungen werden mit Kupferoxyd verbrannt und das Kohlendioxyd gewogen usw.²⁾.

¹⁾ Vgl. etwa Gahl, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 178 (1900).

²⁾ In gewissen Fällen, so bei einem Gemisch Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff (vgl. Drucker u. Weißbach, S. 303, Anm. 4), kann man nach Wägung der Gesamtmenge des Destillates dieses in eine gewogene mit CS₂,

Man kann ferner die gegebene Lösung des fluchtigen Stoffes häufig einfach destillieren (indem man durch Druckänderung den Siedepunkt auf die gewünschte Temperatur bringt) und aus der Zusammensetzung des Dampfes — d. h. des Destillats — und dem Totaldruck die Teildrucke der Komponenten erfahren. Voraussetzung ist, daß die Kondensation genügend vollständig ist und daß so wenig abdestilliert wird, daß die Zusammensetzung des Rückstandes sich nicht merklich ändert. Vgl. z. B. Zawidzki¹⁾, wo ausführliche Literatur; Ebersole²⁾; Kuenen³⁾.

Die letzte Forderung fällt weg, wenn es nicht darauf ankommt, daß der Rückstand unverändert bleibt, sondern nur Kenntnis seiner Zusammensetzung erforderlich ist. Diese

ergibt sich natürlich leicht, wenn man den Dampfraum abtrennt und seinen gesamten Inhalt — eventuell nach Kondensation — analysiert, aus dessen Gesamtmenge und Zusammensetzung. Um in solchen Fällen, die besonders häufig bei der Bestimmung der Partialdrucke von Gemischen auftreten und bei denen die Analysenmethode, wie oben erwähnt, je nach dem einzelnen Falle zu wählen ist, eine hinreichend große Menge Dampf

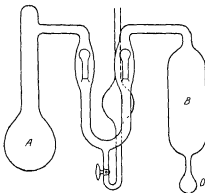


Fig. 227.

zu erhalten, schließt man an das Rückstandsgefäß *A* (Fig. 227) einen passenden leeren Raum *B* an und zwischen beide ein Doppelventil *C* nach Fig. 142, S. 225, oder ein anderes geeignetes Trennstück. Hat sich in beiden — gleich temperierten — Räumen das Gleichgewicht eingestellt, so schließt man das Ventil, kondensiert den Dampf völlig in dem kleinen Ansatz *D* und schmilzt diesen ab, worauf die weitere Bestimmung des Kondensates folgt⁴⁾. Fehler können entstehen, wenn vor Herstellung der Communication der Raum *B* kalter ist als *A*. (Die zur vorherigen Evacuierung erforderlichen Leitungen sind in der Figur nicht angegeben.)

gesättigte Wassermenge bringen, die nur den Methylalkohol löst, und dessen Menge kryoskopisch (vgl. Kap. 12) ermitteln. Dieses Prinzip ist natürlich auch auf andere Lösungsmittel anwendbar.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 129 (1900).

²⁾ Journ. of phys. chem. 5, 254 (1901).

³⁾ „Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen“. Leipzig (1906), Rosanoff u. A., Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 349; 68, 641 (1909).

⁴⁾ Vgl. Drucker u. Weißbach, Zeitschr. f. physik. Chem. (1925).

Bei einigermaßen konzentrierten Lösungen fällt der Unterschied zwischen „Lösungsmittel“ und „Gelöstem“ fort, auch verliert die S. 286 definierte „Löslichkeit“ ihre Anwendbarkeit. Man drückt die Versuchsergebnisse je nach Bedarf verschieden aus. In theoretischer Hinsicht ist häufig von Bedeutung das Verhältnis der Molenbrüche von Flüssigkeit und Dampf, also $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B}\right)$ im Dampf zu $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B}\right)$ in der Flüssigkeit.

Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Im Falle begrenzter Löslichkeit bilden sich beim Durchschütteln zweier Flüssigkeiten stets zwei Lösungen, eine der Flüssigkeit *A* in *B*, die andere der Flüssigkeit *B* in *A*. Diese Lösungen haben bei gegebener Temperatur eine von dem Verhältnis beider Flüssigkeiten unabhängige Zusammensetzung¹⁾, die erst dann veränderlich wird, wenn eine der Flüssigkeiten in so geringer Menge vorhanden ist, daß sie sich vollständig in der anderen auflösen kann. Dies tritt ein, wenn das Verhältnis beider Flüssigkeitsmengen kleiner ist als das in der gesättigten Lösung.

Die Herstellung solcher Lösungen ist leicht, da bei der Möglichkeit, zwei Flüssigkeiten durch Schütteln auf das innigste zu mischen, die gegenseitige Lösung sehr bald bis zur Sättigung gebracht werden kann. Schwieriger pflegt die Analyse zu sein, und deshalb ist es zweckmäßig, synthetisch zu verfahren, indem man zu einer gewogenen Menge der Flüssigkeit *A* solange von *B* setzt, bis eine klare Lösung erreicht ist; in entsprechender Weise bestimmt man den anderen Sättigungszustand.

Da die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von der Temperatur in hohem Maße abhängig zu sein pflegt, kann man auch so verfahren, daß man gewogene Mengen beider Flüssigkeiten in ein Rohr einschmilzt, durch passende Temperaturänderungen eine homogene Lösung erzeugt, und nun die Temperatur aufsucht, bei welcher eben Trübung eintritt. Letztere Erscheinung läßt sich meist schärfer beobachten, als die völlige Aufhellung. Durch die Bestimmung einer Reihe zusammengehöriger Temperaturen und Zusammensetzungen erhält man die Punkte einer entsprechenden Kurve, aus der sich die Zwischenwerte entnehmen lassen.

Über die Technik derartiger Versuche vgl. Rothmund²⁾, wo auch ausführliche Literaturangaben, ferner Groschuff³⁾.

Feste Stoffe in Flüssigkeiten. Der am häufigsten untersuchte Fall ist der der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten.

¹⁾ Bei der sog. kritischen Lösungstemperatur werden beide Lösungen in allen Beziehungen identisch.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 433 (1898) und 63, 54 (1908).

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 349 (1911).

Wenn die experimentellen Ergebnisse derartiger Bestimmungen Wert haben sollen, so ist es wichtig, daß das Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper, d. h. dem ungelösten festen Stoff, und der Lösung hinreichend definiert ist. Hierzu gehört in erster Linie Berücksichtigung des „Phasengesetzes“, also Berücksichtigung der Anzahl der unabhängigen Bestandteile, der Anzahl der Phasen, der Temperatur und (seltener) des Druckes. Es müssen ferner die Bodenkörper selbst hinreichend charakterisiert sein, denn z. B. polymorphe Formen desselben festen Stoffes, ferner die verschiedenen Hydrate desselben Salzes, haben eine verschiedene Löslichkeit. Zu den maßgebenden Eigenschaften des Bodenkörpers gehört auch seine Korngröße, da streng genommen jeder Korngröße eines Stoffes eine andere Löslichkeit zukommt¹⁾, doch sind weitere eingehende Untersuchungen über den Einfluß dieses Umstandes erforderlich.

Bei der Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten pflegt die Erreichung eines Sättigungszustandes längere Zeit zu erfordern, insbesondere, weil beim Zusammenbringen des feingepulverten festen Stoffes mit dem Lösungsmittel die feinsten Teilchen, welche die meiste Oberfläche bieten, vor den anderen aufgelöst werden, und zum Schluß, wo wegen der nahezu vollständigen Sättigung ohnedies die weitere Lösung immer langsamer erfolgt, nur gröbere Körnchen mit relativ geringer Oberfläche vorhanden sind. Auch ist der Lösungsvorgang häufig mit chemischen Veränderungen verknüpft (z. B. bei Doppelsalzen), die bisweilen nur langsam ablaufen²⁾. Man muß es sich daher zur Regel machen, in die fast gesättigte Lösung nochmals fein geriebenes Material zu bringen, um die Sättigung zu vollenden. Hierbei ist allerdings Vorsicht wegen des Einflusses der Korngröße erforderlich, welcher bei feinsten Zerteilung am größten ist. Geht die Korngröße über 0,1 mm hinaus, so wird dieser Einfluß meist zu vernachlässigen sein.

Die Maßnahmen zur Sicherung der Sättigung sind um so notwendiger, je niedriger die Temperatur ist, weil die Geschwindigkeit des Lösungs- und Sättigungsvorganges sehr schnell mit steigender Temperatur wächst, mit sinkender abnimmt. Daher genügt bei Temperaturen über 40° oder 50° häufig ein relativ kurzes Bewegen im Schüttelapparate.

¹⁾ Vgl. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 405 (1900); Hulett, daselbst 37, 385 (1901); 47, 351 (1904); v. Steinwehr, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 578 (1906).

²⁾ Vgl. Hudson, Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 273 (1905), Allmand, ebenda 16, 254 (1910).

20 Ostwald-Luther, Messungen. 4. Aufl

Zur Sicherheit wird man aber, wenn irgend möglich, stets den Sättigungspunkt von zwei Seiten zu erreichen suchen, ferner wird man von Zeit zu Zeit Analysen der Lösung ausführen, um aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Lösung ändert, Schlüsse auf die Entfernung vom Gleichgewicht zu ziehen¹⁾.

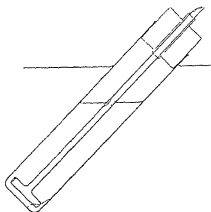


Fig. 228

Da die Löslichkeit meist in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist, so muß während der stets längere Zeit dauernden Sättigung ein Thermostat angewendet werden. Um den Sättigungsprozeß zu beschleunigen, muß dauernd geschüttelt oder gerührt werden. Man versieht das ruhende Gefäß mit einem Rührer und zwar entweder einem auf- und niedergehenden,

oder einem rotierenden nach Fig. 228. Im letzten Fall nimmt man die Achse geneigt, wie in Fig. 228 angedeutet ist.²⁾

Im allgemeinen ist es besser, die Flaschen mit der Lösung in Bewegung zu halten.

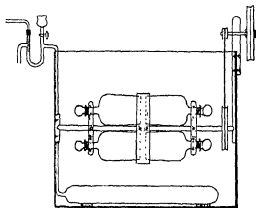


Fig. 229

Eine Vorrichtung, um dies zu erreichen, nebst Thermostat, ist nach Noyes³⁾ bestehend in Fig. 229 dargestellt, eine andere, für kleinere Gefäße geeignete, nach Schröder⁴⁾, in Fig. 230. Die Anordnung Fig. 231 (Kuster⁵⁾) zeichnet sich durch sehr leichte Ausführbarkeit aus. Die im Leipziger Laboratorium benutzte

¹⁾ Vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 112 (1894); Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 57 u. 141 (1899).

²⁾ Über andere Formen von rotierenden Rührern siehe Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 153 (1895).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 606 (1892).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 454 (1893).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 362 (1895).

Befestigungsweise der Gefäße an der Rotationsachse *A* quer zur Achse, so daß das Gefäß über Kopf geschüttelt wird, ist in Fig. 230 abgebildet. Alle diese Einrichtungen sind ohne weiteres verständlich. Die Gläser mit den

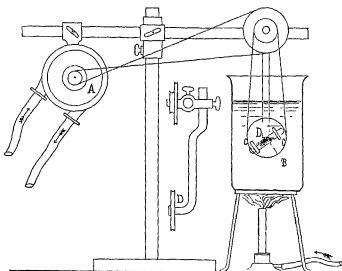


Fig. 230

Lösungen werden am besten zugeschmolzen. Nachstern sind Kautschukstopfen zu verwenden, welche sicherer wasserdicht halten als eingeschlifene Glasstopfen. Sowohl Gummi- wie Glasstopfen versieht man mit einer Schutzkappe aus Gummi.

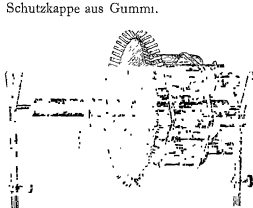


Fig. 231

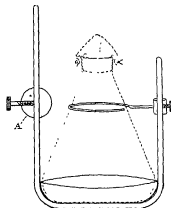


Fig. 232

Nach erreichter Sättigung muß die Zusammensetzung der Lösung bestimmt werden. Bei schwer löslichen Stoffen kann das häufig einfach derart gemacht werden, daß man von gewogenen Mengen festen Stoffes

und Lösungsmittel ausgeht und durch Filtration im Gooch'schen Tiegel¹⁾ die Gewichtsabnahme des festen Stoffes ermittelt. Dies Verfahren ist bei höheren Temperaturen schwierig. Meist läßt man bei konstant erhaltener Temperatur absitzen, und entnimmt dem klaren Anteil mittels einer Pipette oder eines Hebers die zur Analyse erforderliche Menge, deren Gewicht bestimmt wird. Um aufgewirbelte feste Teilchen abzuhalten, kann man die Mündung der Pipette resp. des Hebers mit Watte oder mehrfacher feinmaschiger Platingaze umbinden, oder mit einem Filtrerröhrchen versehen, das mit Watte, Asbest oder Glaswolle gefüllt ist²⁾. Gelatinöse Niederschläge werden durch „Glasgewebe“ filtriert.

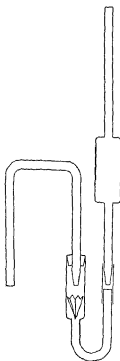


Fig. 233.

Eine andere sehr praktische Anordnung³⁾ zeigt Fig. 234. Der links angeordnete Heber wird in die gesättigte Lösung getaucht. Um die Pipette gleichzeitig zum Wagen der entnommenen Lösung benutzen zu können, gibt man ihr die Gestalt der Fig. 234. Bei höheren Temperaturen und bei flüchtigen Lösungsmitteln benutzt man geschlossene, vorher ausgepumpte Pipetten von der Gestalt Fig. 235. Der obere Hahn kann gespart werden, wenn der Hals der Pipette vor dem Leerpumpen jedesmal zugeschmolzen wird. Versieht man den Hals der Pipette mit einer Teilung, so kann man gleichzeitig die Dichte der gesättigten Lösung bestimmen. Die Pipette muß hierbei mit einem Mantel versehen werden, durch den Wasser von Thermostatentemperatur fließt. Gegen

Fig. 234: A diagram showing two glass components. On the left is a long, thin vertical tube (the siphon) with a bulbous middle section. On the right is a glass pipette with a bulbous body and a long, thin neck. The pipette has a stopcock or valve near the top of the neck.

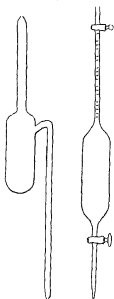


Fig. 234. Fig. 235.

¹⁾ Paul, Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 541 (1892). Neuerdings werden hierfür auch die Saugtiegel mit porösem Glasboden von Schott in Jena benutzt.
²⁾ Durch Adsorption kann die Zusammensetzung der ersten Flüssigkeitsanteile ein wenig geändert werden, doch ist der Fehler im allgemeinen klein, läßt sich überdies durch einfache Vorrichtungen leicht vermeiden.
³⁾ Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 69, 530 (1909).

Verdampfungsverlust von Lösungsmittel oder flüchtigen gelösten Stoffen schützt die sogenannte Ruting-Pipette¹⁾).

Die Analyse der Lösung kann man in allen Fällen, wo man durch Verdampfen des Lösungsmittels einen gut definierten Rückstand erhält, durch die Rückstandsbestimmung ausführen. Handelt es sich um organische Stoffe in leicht flüchtigen Lösungsmitteln, so verdampft man in tarierten Gefäßen, am besten in weitmündigen Wägeglastern mit Stopfen, unter gelinder Erwärmung und in gutem Luftzuge, die Entfernung der letzten Anteile des Lösungsmittels ist indessen oft nur schwierig zu erreichen. Es ist ferner zu beachten, daß manche Stoffe in den Dämpfen des Lösungsmittels leichter flüchtig werden. Wasserige Lösungen von Salzen, die höhere Temperatur vertragen, werden am besten in beiderseits weit ausgezogenen Röhren aus Hartglas (Enten) von der Form, wie sie in Fig. 236 dargestellt ist, eingedampft. Da es sich gewöhnlich um

eine größere Anzahl gleichartiger Analysen handelt, stellt man aus einer mit feinen Brennlöchern versehenen, einerseits verschlossenen messingenen Röhre und einem länglichen Kasten aus Blech mit Einlagen von Drahtnetz einen kleinen Ofen zusammen, dessen Längsseiten man mit Einschnitten für die „Enten“ versieht. Diese werden

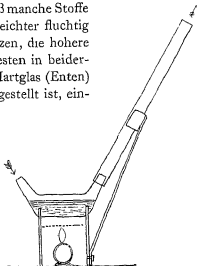


Fig 236.

einerseits mit einer lose ubergeschobenen Zugrohre versehen, wodurch die Verdampfung sehr beschleunigt wird; in die Fuge zwischen der Ente und ihrem Zugrohr klemmt man ein Streifchen Filtrierpapier, um das verdichtete Wasser zu entfernen. Die Flammen werden so niedrig gehalten, daß kein Sieden eintritt. Nachdem alle sichtbare Flüssigkeit verdampft ist, erhitzt man stärker, wobei die Form der „Enten“ jedem Verlust durch Verspritzen, welches fast regelmäßig eintritt, erfolgreich vorbeugt. Hat man die Enten vorher mit Wasserdampf ausgekocht, so behalten sie ihr Gewicht während des Gebrauches innerhalb einiger Zehntelmilligramme bei²⁾).

Man kann auch die Ente statt über freier Flamme auf einer Lage von Magnesia erhitzen, um die Wärme gleichmäßiger zu verteilen.

¹⁾ Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 626 (1899). Vgl. S. 108.

²⁾ Über Enten aus Quarzglas vgl. Askenasy, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 165 (1915).

Mechanisch anhaftende Magnesia wird dann durch verdünnte Salzsäure, Waschen und Trocknen entfernt (Stas).

Einen etwas komplizierteren, aber sehr wirksamen Apparat beschreiben Richards und Forbes¹⁾.

Salze, welche beim Trocknen leicht zersetzt werden, wie Chlormagnesium und andere, werden besser analytisch bestimmt; Chloride beispielsweise durch Titrieren mit Silberlösung.

Ferner lassen sich in dem vorliegenden Falle, wo es sich häufig um reine Lösungen handelt, physikalische Methoden der Analyse mit großem Vorteile anwenden. So kann man beispielsweise für eine Reihe verdünnter Lösungen des zu untersuchenden Stoffes die Beziehung zwischen Gehalt und spezifischem Gewicht an synthetisch hergestellten Lösungen ermitteln, die gesättigte Lösung durch Zusatz gewogener Wassermengen in das Gebiet jener Konzentrationen bringen und durch Bestimmung des spezifischen Gewichts derselben unter Benutzung einer aus den synthetischen Versuchen abgeleiteten Interpolationskurve den Gehalt der verdünnten und somit auch der konzentrierten Lösung ermitteln. Ein solches Verfahren wird namentlich dann empfehlenswert sein, wenn eine große Anzahl von Bestimmungen desselben Stoffes auszuführen ist.

Eine besonders elegante Gestalt gewinnt diese Methode der Gehaltsbestimmung unter Anwendung des versenkten Schwimmers (S. 205). Man stellt sich in einen solchen von passendem spezifischen Gewicht her und eicht ihn, indem man in ein Glas eine gewogene Menge des Salzes bringt und Wasser zufügt, bis der Schwimmer schwebt. Eine Wägung des Glases gibt den entsprechenden Gehalt. Die zu untersuchende Lösung wird dann in das trockene Glas gebracht der Schwimmer hineingetan und nun wieder Wasser zugefügt, bis das Schweben eintritt. Das Gewicht der gesamten Lösung, multipliziert mit der ein für allemal ermittelten Gehaltszahl, ergibt unmittelbar die Menge des vorhandenen Salzes. Der einzige Umstand, welcher Vorsicht erfordert, ist die Einhaltung der gleichen Temperatur auf etwa 0,05 Grad.

Ebenso wie das spezifische Gewicht läßt sich jede andere leicht und genau meßbare Eigenschaft, die mit dem Gehalt veränderlich ist, zur Gehaltsbestimmung benutzen, z. B. Siedepunkt, Kapillarität, Brechungskoeffizient usw.

Bei sehr schwer löslichen Salzen wird insbesondere die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Nutzen sein, da sie weit geringere Salzmengen genau bestimmen läßt als die unmittelbare Analyse oder

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 35 (1907)

auch die Messung des spezifischen Gewichtes. Näheres im Kapitel „Elektrische Leitfähigkeit“. Bei konzentrierteren Lösungen kann man auch hier derart verfahren, daß man für einen bestimmten Gehalt die Leitfähigkeit mißt, und dann die gegebene Lösung soweit verdünnt, bis dieselbe Leitfähigkeit erreicht ist. Hangt man sogenannte Tauchelektroden in ein größeres Becherglas, so kann man in diesem leicht die Verdünnung bis zu der bestimmten Leitfähigkeit vornehmen. Die Rechnung bleibt dieselbe wie beim versenkten Schwimmer. Auf die Temperatur muß man gleichfalls sorgsam achtgeben, da die Leitfähigkeit sich für jeden Grad um rund zwei Prozent ändert. In vielen Fällen, wo andere Methoden versagen, kann endlich die Messung elektromotorischer Kräfte zur Analyse verwendet werden. Näheres im Kapitel „Elektromotorische Kraft“.

Über refraktometrische Löslichkeitsbestimmung vgl. Osaka¹⁾.

Komplizierte Fälle mit mehr als einem Salz bei van't Hoff, „Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“; E. Janecke, „Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre“ (1908); Fedotieff²⁾. Löslichkeitsbestimmung mit dem Ultramikroskop bei W. Biltz³⁾; mit dem „Nephelometer“ in Stas' und Richards'⁴⁾ Atomgewichtsbestimmungen.

Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen führt man in geschlossenen Gefäßen aus, indem man für eine Reihe synthetischer Gemenge die Temperaturen bestimmt, bei denen der feste Stoff eben vollständig aufgelöst wird⁵⁾ (vgl. S. 304).

Die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen werden meist in Salzmenngen auf 100 Teile Wasser tabellarisch und graphisch dargestellt, wobei die Temperatur auf der Abszissenachse, die Löslichkeit als Ordinate aufgetragen wird. Zweckmäßiger ist meist eine der folgenden Darstellungen: Mole Salz auf 1000 g Wasser; oder Mole Salz auf 1000 cm³ gesättigter Lösung; oder Mole Salz auf 1 Mol Wasser resp. Mole Wasser auf 1 Mol Salz, oder Mole Salz auf 1 Mol Lösung resp. Mole Lösung auf ein Mol Salz. Je nach dem speziellen Zweck der Untersuchung wird man die eine oder die andere Darstellung vorziehen. Dabei wird man gut tun,

¹⁾ Chem. Zentralbl. II, 93 (1909), ferner Getman, Am. Chem. Journ. 41, 344 (1909).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 162 (1904).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 288 (1907).

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 269 (1895); Am. Chem. Journ. 35, 510 (1906).

⁵⁾ Vgl. Kuriloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 442 (1897). Über eine Präzisionsapparat vgl. Cohen, de Meester u. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chem. 112, 150 (1924).

auch Stoffe mit Kristallwasser auf den wasserfreien Zustand zu berechnen, da der Kristallwassergehalt keine fest bestimmte Eigenschaft ist, sondern mit der Temperatur und anderen Umständen vielfach veränderlich erscheint. (Nachtrag.)

Bestimmung von Ionenkonzentrationen durch Löslichkeitsverminderung. Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes wird durch einen Überschuß eines der Ionen vermindert. Kann das schwerlösliche Salz als praktisch vollständig dissoziiert angesehen werden, so steht die Löslichkeitsverminderung in einfacher Beziehung zu der Konzentration des zugesetzten Ions. Man kann auf diese Weise die Konzentration eines bestimmten Ions auch in einem Gemenge angenähert ermitteln. Vgl. Noyes und Abbot¹⁾, ferner Noyes mit Schulern²⁾; Arrhenius³⁾.

Bestimmung der Lösungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. Für einigermaßen schwerlösliche Stoffe besteht die theoretische Beziehung

$$\log c_1 - \log c_2 = 0,219 \text{ Q.M.} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Hierin bedeutet c_1 und c_2 die Löslichkeiten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 , \log den dekadischen Logarithmus, $+Q$ die Wärmemenge in Kalorien (Kapitel 13), welche von 1 g des Stoffes bei dem Losevorgang aufgenommen wird, M das Molargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung. (Siehe nächstes Kapitel.) Da in der Gleichung nur das Löslichkeitsverhältnis auftritt, so ist es einerlei, in welchen Einheiten c ausgedrückt wird. Vgl. Polemik van Laar-Noyes⁴⁾, Rothmund⁵⁾.

Löslichkeitsbestimmungen von veränderlichen Stoffen müssen auf Kosten der Genauigkeit um so rascher erfolgen, je größer die Umwandlungsgeschwindigkeit ist⁶⁾.

Erfolgt die Umwandlung in der Lösung, so wird man die Lösungsgeschwindigkeit durch Anwendung sehr großer Oberflächen (feines Pulver, heftiges Rühren) zu vergrößern, die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Lösung durch niedrige Temperatur (häufig auch durch Zusätze) zu verringern bestrebt sein.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 125 (1895).

²⁾ Daselbst Bd. 26 u. 27.

³⁾ Daselbst 31, 221 (1899).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 11 (1900).

⁵⁾ „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“. Leipzig 1907. S. 44.

⁶⁾ Das gleiche gilt natürlich für alle Messungen an zeitlich veränderlichen Objekten. Vgl. Kap. „Chemische Dynamik“.

Wandelt sich der feste Bodenkörper in eine stabilere feste Modifikation um, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche der stabileren Phase; man kann daher durch möglichst vollständiges Entfernen der letzteren die Umwandlung stark verlangsamen.

In allen derartigen Fällen wird man besonders sorgfältig darauf bedacht sein müssen, das (angenäherte) Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, um sich vor groben Fehlern zu bewahren.

Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molargewicht hat, so ist das Verhältnis der Konzentrationen, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der absoluten Konzentration und zwar (bei schwerlöslichen Stoffen) gleich dem Löslichkeitsverhältnis.

Der Teilungskoeffizient kann daher aus den Löslichkeiten in beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Lösungsmitteln bestimmt werden. Direkt bestimmt man ihn, indem man ein Gemenge der beiden Flüssigkeiten in einem Scheidetrichter mit dem Stoff schüttelt, die beiden flüssigen Phasen trennt und analysiert.

Kennt man den Teilungskoeffizienten, so kann man umgekehrt durch Ausschütteln mit einer zweiten nicht mischbaren Flüssigkeit die Konzentration des fraglichen Stoffes ermitteln. Vgl. z. B. Calvert¹⁾, wo frühere Arbeiten von Nernst, Roloff, Jakowkin zitiert; Hantzsch und Vagt²⁾; Rothmund und Drucker³⁾; Morse⁴⁾; Sherrill⁵⁾.

Fehler können durch mangelhafte Trennung der Schichten verursacht werden, wenn der Teilungskoeffizient stark von 1 abweicht. Es kann vorkommen, daß selbst klar durchsichtige Flüssigkeitsteile feine Tröpfchen der zweiten Phase enthalten. Man soll Bildung sehr feiner Tröpfchen vermeiden, indem man nur mäßig stark schüttelt. Die Trennung erfolgt verschieden gut je nach der Kombination. Wasser trennt sich gut von Benzol und Äther, merklich schlechter von Chloroform, Anilin, hohen Fettsäuren, sehr schlecht von Phenol. Die Temperatur hat hierauf deutlichen Einfluß.

An der Wand in der anderen Phase hängengebliebene Tropfen schaden nicht, wenn man sie nicht mit in die Pipette bringt. Beim Einführen der Pipette für die untere Schicht blase man schwach, solange die obere passiert wird. Besser ist die Anwendung verschlossener Entnahmeröhren

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 519 (1901).

²⁾ Dasselbst 38, 705 (1901).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 827 (1904). ⁴⁾ Ebenda 41, 709 (1902)

⁵⁾ Ebenda 43, 705 (1903). Vgl. auch W. Herz in Roth-Scheel, Tabellen. 5. Aufl. 1923.

(Fig. 237), die nach dem Einführen bei *a* abgebrochen werden oder etwas oberhalb *a* einen Glasschliff tragen, der nach der Einführung abgenommen werden kann, oder von Scheidetrichtern. Pipetten wie Fig. 237



versieht man mit oberer und unterer Marke und kann sie dann immer wieder benutzen.

Die beiden Lösungsmittel sollen möglichst wenig miteinander mischbar sein. Paare, welche bei Zimmertemperatur diese Forderung weitgehend erfüllen, sind z. B.:

Wasser	und Benzol ¹⁾ (und Homologe), Paraffine, Amylen, Triolein, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, ferner auch Toluolin, Chloroform, Bromoform, Nitrobenzol, Äther, hohe Ester und Ketone, Öle;
Alkohol	und Triolein, auch Schwefelkohlenstoff;
Glyzerin	und Nitrile, Äthylenglykoläther ²⁾ , Acetophenon ³⁾ , Salicylaldehyd ³⁾ , Benzaldehyd ³⁾ , Anisol ³⁾ ;
Aceton	und Isobutylisobutyrat;
Ameisensäure	und Paraffinöl.

Sind zwei Medien *A* und *B* miteinander mischbar, nicht aber mit einem dritten *C*, so kann man die Verteilungen *A* : *C* und *B* : *C* bestimmen und dann das Verhältnis beider Werte für gleiche Konzentration in *C* berechnen. Solche Kombinationen lassen sich aus der obenstehenden Tabelle entnehmen.

Gänzlich unmischbar sind auch diese Kombinationen nicht. Wie weit dies von Bedeutung ist, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Zwölftes Kapitel

Molargewichtsbestimmungen

A. Gase und Dampfe

Die Bestimmung beruht bei Gasen auf der idealen Gleichung $p \cdot v = n \cdot RT$, wo *p* den Druck, *v* das Volumen (in Litern), *T* die absolute Temperatur, *R* die Gaskonstante⁴⁾, *n* die Anzahl Mole im Volum *v*

¹⁾ Benzol löst bei Zimmertemperatur nicht mehr als 0,06 g Wasser pro 100 g, Petroleum noch weniger (Groschuff, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 384, 1911).

²⁾ Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 317 (1909)

³⁾ Mac Ewen, Journ. Chem. Soc. 124, 2279 (1923); 125, 1484 (1924).

⁴⁾ Über deren Werte in verschiedenen Einheiten vgl. die Tabellen am Ende des Buches. Werden *p* in Atmosphären, *v* in Litern gemessen, so ist $R = 0,08207$.

bedeuten. Definitionsgemäß ist das Molargewicht $M = g : n$, wenn g die Anzahl Gramme des Gases bezeichnet. Wenn p , v , g bei bekannter Temperatur gemessen sind, findet man also M aus

$$M = \frac{R \cdot T}{p \cdot v} \cdot g$$

Sowohl $\frac{g}{v}$ wie $\frac{n}{v} = \frac{p}{RT}$ nennt man die Gasdichte oder auch räumliche Konzentration. Es ist auch üblich, unter Gasdichte das Verhältnis des Gasgewichtes zu dem Gewichte von Luft, von Sauerstoff oder von Wasserstoff zu verstehen, das im gleichen Volum v entweder bei gleichen Werten von p und T oder bei $T = 273^\circ$ und $p = 1$ Atmosphäre enthalten ist. 1 l Sauerstoff wiegt, unter 45° Breite in Meereshöhe bei $T = 273^\circ$ und $p = 760$ mm Hg, 1,4291 Gramm. 1 l Luft 1,2928 Gramm, 1 l Wasserstoff 0,08987 Gramm. Da das mittlere Molargewicht der Luft ihrer Zusammensetzung nach gleich 28,94 zu setzen ist, ergibt sich also etwa fünf Schwefeldioxyd unter den Normalbedingungen, wo $g : v = 2,9266$ gefunden worden ist,

$$M = 28,94 \frac{2,9266}{1,2928} = 65,5$$

(etwas höher als der theoretische Wert 64,07).

Ausflußmethode. Für rasche Bestimmungen von mäßiger Genauigkeit eignet sich die Bunsensche Methode, die Gasdichte aus der Ausflußdauer zu bestimmen. Nach Graham und Bunsen ist unter sonst gleichen Umständen die Ausflußdauer eines Gases durch eine feine Öffnung proportional der Quadratwurzel aus der Dichte¹⁾.

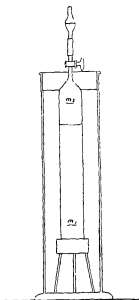


Fig. 238.

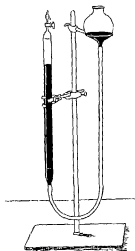


Fig. 239.

Für derartige Dichtebestimmungen dienen Röhren, die mit zwei Marken versehen und oben durch eine dünne Platinplatte abgeschlossen

¹⁾ Über die theoretische Begründung, welche auf hydrodynamischen Sätzen beruht, vgl. W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 2, 81, 1888

sind, in der sich eine sehr feine Öffnung befindet. Je nachdem, ob man Wasser oder Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet, nimmt man die Apparate Fig. 238 oder Fig. 239. Zur Ausführung der Messung füllt man die Rohre bis unter die untere Marke mit dem Gas, öffnet den Hahn und beobachtet mittels einer Rennuhr die Zeit, welche die Flüssigkeit braucht, um von der unteren Marke bis zur oberen zu gelangen. Unmittelbar vor jeder Versuchsreihe bestimmt man die Konstante des Apparates, indem man wiederholt ein Gas von bekannter Dichte (etwa Luft) unter den gleichen Bedingungen, wie beim Hauptversuch (Niveauunterschied!) einigemal ausströmen läßt und die zugehörigen Zeiten bestimmt. Die Dichte der Luft bezogen auf Sauerstoff = 32 kann bei derartigen Bestimmungen zu 28,8 angenommen werden.

Emich¹⁾ hat diese Methode für hohe Temperaturen (bis 2000°) ausgebildet. Als Material dienen hierfür Porzellan, Platin und Iridium, die Metalle, wenn nötig, mit einer Glasur überzogen.

Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verdrängungsverfahren.

Von den zahllosen hierfür vorgeschlagenen Apparaten ist der von V. Meyer der bequemste und für annähernde Bestimmungen auf 3–5 Prozente Abweichung geeignetste. Er beruht, wie bekannt, darauf, daß der entstehende Dampf ein gleiches Volum Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur verdrängt; diese Luft wird bei Zimmertemperatur und dem herrschenden Barometerstande gemessen. Nur bei schnellem Verdampfen gibt die Methode richtige Werte, sonst diffundiert Dampf in den oberen Teil, tritt mit der Luft aus, kondensiert sich im Meßrohr, so daß v zu klein, das Molargewicht zu hoch ausfällt. Die vom Erfinder gegebene Anordnung ist mit einigen kleinen Verbesserungen folgende. Zur Erwärmung dient ein Zylinder mit unten angeblasener, kugelförmiger Erweiterung, in welcher die Heizflüssigkeit: Wasser, Anilin, Methylsalicylat, Anthracen, Quecksilber, Schwefel, so zum Sieden gebracht wird, daß die Dämpfe sich im oberen Drittel des Halses verdichten. Das Dampfgefäß enthält am Boden etwas Asbest, um nicht durch das herabfallende Substanzkugeln zerschlagen zu werden, oder Stücken von Glasstäben, damit das Glaskügelchen zerschellt. Das Verdampfungsgefäß läuft in einen engeren Hals aus, auf den oben zweckmäßig kein erweitertes Stück folgt. Mit dem Halse ist die Fallvorrichtung verbunden, welche einen schräg liegenden Glasstab z enthält, der durch einen über-

¹⁾ Wien. Monatsh. 24, 47 (1903); 26, 505 (1905), „Verwendung der automatischen Zeitbestimmung“ bei Lux, Mechan. Zeitung 1911, 57. Über einen Apparat für Dämpfe schwer fluchtiger Stoffe vgl. Volmer, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 150 (1921).

gebundenen elastischen Kautschukschlauch beweglich gemacht wird, so daß er herausgezogen werden kann, um dem Substanzkügelchen *s* den Durchgang zu gestatten. An der anderen Seite befindet sich ein kurzes Gasentwicklungsrohr, welches durch einen längeren Gummischlauch mit starken Wänden und geringem Lumen (1–2 mm) mit dem Gasmeßapparat verbunden ist.

Zur Ausführung des Versuches wird das gefüllte Substanzkügelchen an seinen Ort gebracht, die Heizvorrichtung bei geöffneten Stopfen des Fallapparates in Tätigkeit gesetzt; das Wasser in dem Meßrohr auf den Nullstrich gebracht und nach dem Ausgleich der Temperatur der Stopfen geschlossen. Man beobachtet noch einige Zeit, ob der Wasserstand unverändert bleibt, regelt ihn notigenfalls und läßt dann durch Zurückziehen des Glasstabes *t* (Fig. 240) das Kugelchen fallen. Als bald beginnt ein Übertreten der Luft in die Meßrohre; man folgt dem Vorgange durch Senken des Wassergefäßes *n* und liest, wenn nach einigen Minuten der Stand des Wassers in der Röhre sich nicht ändert, diesen ab. Das gefundene Luftvolum ist gleich dem Volum des Dampfes unter Reduktion auf die Temperatur in der Gasbürette.

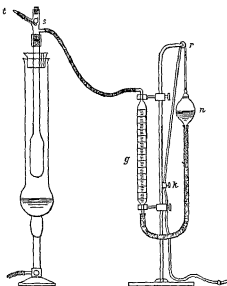


Fig 240.

Die Einbringung der Substanz erfolgt, wenn es sich um feste Körper handelt, in massiven Stücken, die notigenfalls durch Pressen herzustellen sind, oder nach V. Meyer in Eimerchen aus Woodschem Metall¹⁾. Flüssigkeiten werden in Kügelchen mit zwei Spitzen, die vorher gewogen waren, eingesogen, worauf die Spitzen zugeschmolzen werden. Hält man die Spitzen schmal und dünn im Glase, so gelingt das Zuschmelzen sehr leicht. Es ist wünschenswert, die Kugeln möglichst vollständig anzufüllen, damit sie schon durch die Ausdehnung der Flüssigkeit, und nicht erst durch die Dampfbildung springen. Ein anderes,

¹⁾ Ber. 23, 313 (1890).

recht brauchbares Verfahren ist, die eine Spitze vor dem Füllen durch Eintauchen in geschmolzenes Woodsches Metall zu verstopfen, darauf das Kugelchen durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise zu füllen und die andere Spitze zuzuschmelzen. Die Tara des Kugelchens ist natürlich nach dem Anbringen des Metallstopfens zu nehmen.

Das Zuschmelzen der Kugelchen kann durch ein einfaches Zusammenfallenlassen des in die Flamme gehaltenen Röhrenendes erfolgen oder durch „Abziehen“, indem man das Röhrchen an passender Stelle erweicht und das überstehende Ende mit der Pinzette faßt und abzieht. Dieses Verfahren bietet einen sicheren Schluß; man darf aber dabei nicht vergessen, bei der Wagung des gefüllten Kugelchens die abgezogene Spitze dazuzulegen, nachdem man sie durch Erwärmen von etwa darin

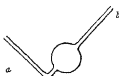


Fig. 241

gebliebener Flüssigkeit befreit hat. Handelt es sich um sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten, z. B. Äther, so gelingt das Abschnitzen nur dann, wenn man das Kugelchen mit einer Pinzette hält.

Findet man Schwierigkeit, ein Kugelchen von gewöhnlicher Form ohne Verlust zuzuschmelzen, so kann man sie in der Gestalt Fig. 241 anfertigen, welche ein bequemerer Arbeiten nach der Füllung gestattet. Der umgebogene Arm muß kurz, etwa bei *a*, abgeschmolzen werden, um das Hangenbleiben zu verhindern. Beim Füllen durch Ansaugen wird der Arm *b* senkrecht in die Flüssigkeit getaucht.

Beim Verfahren von V. Meyer braucht die Temperatur des Heizbades nicht bekannt zu sein, sie muß nur konstant bleiben; in die Gleichung geht nur die Zimmertemperatur ein, bei welcher die Ablesung in der Gasmeßröhre gemacht wird. Man liest ein an dem Stativ des Apparates aufgehängtes Thermometer ab. Ein Fehler von einem Grad in der Temperaturbestimmung bedingt einen Fehler von 0,3 Prozent in der Dichte.

Durch Verwendung von Iridium hat Nernst¹⁾ dieses Verfahren für sehr hohe Temperaturen (2000°) brauchbar gemacht.

Über gleichzeitige Temperatur- und Dampfdichtebestimmung siehe Mensching und Meyer²⁾. Ferner H. Biltz³⁾, wo auch Literaturangaben; Porter⁴⁾; ferner H. Biltz, „Praxis der Molekulargewichtsbestimmung“

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 623 (1903), Loewenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 707 (1906).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 145 (1887).

³⁾ Dasselbst 19, 385 (1896).

⁴⁾ Porter, Journ. Am. Chem. Soc. 34, 1290 (1912).

(Berlin 1898); Windisch, „Die Bestimmung des Molekulargewichts“ (Berlin 1892). Über Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck: Schall¹⁾; ferner Bleier und Kohn²⁾.

Verfahren von Dumas. In einen Kolben von 30–200 cm³, dessen Hals schmal ausgezogen ist, werden einige Gramm der Substanz gebracht, worauf der Kolben in ein Bad gesenkt wird, dessen Temperatur mindestens 20° oberhalb der Siedetemperatur des Stoffes liegt. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen, wird der Hals der Länge nach erhitzt, um etwa anhaftende Flüssigkeit zu verdampfen, und dann abgeschmolzen, wobei Temperatur und Barometerstand notiert werden. Zur Bestimmung des Gewichtes der Substanz verfährt man meist ebenso, wie es S. 212 bei der Beschreibung der Gaswägung permanenter Gase besprochen wurde.

Diese Art der Gewichtsbestimmung des Dampfes ist sehr unzuweckmäßig und sollte nur im Notfalle gehandhabt werden. Da es sich bei der Anwendung des Verfahrens von Dumas meist um ziemlich schwer flüchtige Stoffe handelt, die bei Zimmertemperatur oder 0° nur einen sehr kleinen, wenn überhaupt meßbaren Dampfdruck haben, so verfährt man weit zweckmäßiger so, daß man nach dem Abschmelzen des Kolbenhalses dessen Ende nach unten richtet, abkühlt, um den Dampf in der Spitze zu verdichten, und diese mit der Substanz darin nochmals abschmilzt. Man braucht dann zur Bestimmung des Gewichtes nur das abgeschmolzene Stück mit der Substanz darin zu wagen, es zu zerschneiden und nach dem Vertreiben der Substanz durch Erhitzen zurückzuwägen, und vermeidet so eine große Anzahl von Fehlerquellen.

Auch kann, wo es angeht, die unmittelbare Gewichtsbestimmung durch ein chemisch-analytisches Verfahren ersetzt werden, welches häufig weit genauere Messungen gestattet, als die Wägung. Handelt es sich z. B. um die Dampfdichte des Jods, so kann man die im Kolben als Dampf vorhanden gewesene Menge durch Ausspülen des Kolbens mit Jodkaliumlösung und Titrieren mit Thiosulfat viel genauer bestimmen, als durch Wägung. Denn man kann in diesem Falle mit $\frac{1}{100}$ normaler Lösung auf einen Tropfen, d. h. $\frac{1}{20}$ cm³, und somit 0,006 mg Jod messen, während die Wägung des Kolbens und die Bestimmung des Luftgewichtes schwerlich auf 1 mg genau ausgeführt werden können. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Stoffen mit kleinem Molargewicht. Führt man bei der Dampfdichtebestimmung des Phosphors

¹⁾ Berl. Ber. 23, 919 (1890).

²⁾ Wien. Monatsh. 20, 999 (1899).

beispielsweise diesen in Magnesiumpyrophosphat über, so hat man statt der ungeschickten Wagung des Dampfes im Kolben die bequeme Wagung eines 3,6 mal so schweren Niederschlages auszuführen.

Verfahren von Gay-Lussac und Hofmann. Eine Röhre von 2–3 cm Weite und etwa 90 cm Höhe, die ihrer Länge nach mit einer Millimeter-teilung versehen und in bezug auf ihren Rauminhalt untersucht ist, wird sorgfältig mit Quecksilber gefüllt und in einer Wanne aufgestellt. Über die Röhre wird ein Mantel geschoben, den man zweckmäßig, etwas abweichend von der üblichen Form, wie in der Fig. 242 herstellt. Der Mantel ist unten verjüngt, so daß er das Meßrohr frei durchläßt, und oben mit einem ausgehohlnen Stopfen verschlossen, der das Rohr in der Achse des Mantels festhält, und durch den das Dampfrohr *d* austritt. Unten tritt der Mantel einige Zentimeter tief unter das Quecksilber; auch kann er mit dem Meßrohr durch ein übergeschobenes Stück weiten Gummischlauches verbunden werden.

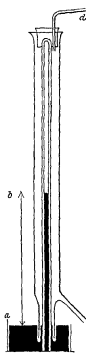


Fig. 242.

Soll der Mantel für Röhren verschiedener Länge dienen, so kann man durch den oberen Stopfen einen verschiebbaren Stab führen, welcher unten umgekehrt becherförmig erweitert ist, um die Röhre festzuhalten (Fig. 243).

Zur Ausführung des Versuchs bringt man die gewogene Flüssigkeit in einem kleinen vollständig gefüllten Röhrchen mit eingeriebenem Glasstopfen von unten durch das Quecksilber der Wanne in das Rohr hin-

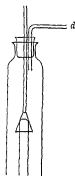


Fig. 243

ein. Bei leicht verdampfenden Flüssigkeiten muß hierbei das Rohr so weit schräg gehalten werden, daß es vollständig mit Quecksilber gefüllt ist, da anderenfalls das Rohr durch emporgeschleudertes Quecksilber zertrümmert werden kann.

Hierauf wird oben in den Dampfmantel Dampf eingeleitet. Je nach der erwünschten Temperatur wählt man verschiedene Flüssigkeiten. Da der Dampf der Substanz in der Röhre unter vermindertem Druck steht, so braucht die Temperatur den gewöhnlichen Siedepunkt der Substanz nie zu übersteigen, und kann sogar, wenn man passende Verhältnisse (großer Raum, geringe Substanzmenge) wählt, erheblich tiefer liegen. Darin liegt ein praktisch wesentlicher Vorteil, weil alle gesättigten

Dämpfe mehr oder weniger vom idealen Gaszustande abweichen, mit abnehmendem Druck aber diese Abweichung geringer wird.

Die Temperatur ergibt sich meist genau genug aus dem bekannten Siedepunkt der Heizflüssigkeit. Das Volum wird an der Teilung abgelesen, wobei man auf die Warmausdehnung des Glases Rücksicht nimmt. Der Druck ist gleich dem Barometerstand minus der Quecksilberhöhe ab , wobei nicht zu vergessen ist, daß die letztere bei höherer Temperatur an der Millimeterskala am Glas abgelesen ist und demgemäß reduziert werden muß. Auch muß oberhalb 100° auf den Dampfdruck des Quecksilbers Rücksicht genommen werden.

Diese Korrektion ist sehr unsicher, da der Quecksilberdampf nur sehr langsam diffundiert und daher erst nach relativ langer Zeit (etwa 4–5 Stunden je nach Temperatur und Volum) seinen vollen Partialdruck ausübt. Für Bestimmungen mittlerer Genauigkeit ($\pm 2\%$) kann man den Dampfdruck des Quecksilbers mit der Hälfte des theoretischen Wertes in Rechnung bringen. Für genaue Bestimmungen muß die Korrektion experimentell ermittelt werden; vgl. Young¹⁾.

Bei nahezu gesättigtem Dampfe und bei kleinem Drucke kann sich die Kondensation einer Substanzhaut am Glase durch eine scheinbare Erhöhung der Dampfdichte bemerklich machen. Ist der Druck niedrig, so muß auch auf sorgfältige Entfernung fremder Gase, besonders von Wasser, von der Wand geachtet werden.

Man kann die Sättigung in sehr viel kürzerer Zeit erreichen, wenn man nach Ramsay und Steele²⁾ das Rohr oben so einrichtet, daß dort ein kleiner Quecksilbertropfen untergebracht werden kann.

Dampfdruck des Quecksilbers in Millimetern Quecksilber.

100°	0,3	200°	16,8	300°	248,6
110	0,4	210	23,2	310	308,0
120	0,7	220	31,6	320	378,5
130	1,1	230	42,6	330	461,7
140	1,8	240	56,6	340	559,1
150	2,6	250	74,3	350	672,5
160	4,0	260	96,5	360	803,7
170	6,0	270	124,0	370	954,7
180	8,4	280	157,8	380	1127,5
190	12,0	290	198,9	390	1325,0

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 210 (1898).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 348 (1903).

Über die Genauigkeit der bis jetzt aufgeführten Methoden findet sich Näheres bei Ramsay und Steele (l. c.), Haupt¹⁾ und besonders Drucker und Uilmann²⁾, welche den bisweilen nicht zu vernachlässigenden Einfluß der Adsorption an der Wand quantitativ untersuchten.

Ein mit sehr einfachen Mitteln arbeitendes, anscheinend recht brauchbares Verfahren hat Ph. Blackman³⁾ angegeben.

Kalibrierung von Gasmeßröhren. Gasmeßröhren werden wie andere Meßgefäße möglichst unter den Umständen kalibriert, unter denen sie gebraucht werden. Bei dem Meßapparat Fig. 240, S. 317 für den Apparat nach V. Meyer wird die verdrängte Luft über Wasser aufgefangen, und es gelten daher alle Regeln, welche S. 194 für die Kalibrierung von Buretten gegeben sind. Meßröhren für den Gay-Lussac-Hofmannschen Apparat müssen dagegen mit Quecksilber trocken ausgewertet werden. Die Arbeit geschieht nach Bunsen in der Weise, daß man ein kurzes, starkwandiges, einerseits zugeschmolzenes, andererseits eben abgeschliffenes Rohr von 2–10 cm Inhalt (je nach der zu untersuchenden Rohre) blasenfrei mit Quecksilber füllt und nach dem Aufdrucken einer eben abgeschliffenen Glasplatte in die umgekehrt aufgestellte Rohre entleert. Man entfernt auch hier durch Bewegen die Luftblasen und liest an der Millimeterteilung die Einstellung des Quecksilbers ab. Alsdann wird eine zweite Portion Quecksilber eingetragen, wieder abgelesen, und so fort. Indem man durch Wagung des Quecksilbergehaltes des Meßglases das Volum des letzteren nach S. 186 bestimmt, kann man eine Tabelle zusammenstellen, welche den zu jeder Ablesung gehörigen Inhalt der Rohre angibt. Des bequemeren Gebrauchs der Tabelle wegen berechnet man die Volume, welche für die ganzen Zentimeter der Skala gelten, und fertigt sich kleine Interpolationstabeln (ähnlich wie sie bei Logarithmentabeln in Gebrauch sind), um die Millimeter und ihre Zehntel berechnen zu können.

Vor Berechnung der Tabelle hat man noch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, daß der Quecksilbermeniskus während der Kalibrierung die entgegengesetzte Lage hat, wie bei dem Gebrauch der Röhre. Der Inhalt ist daher beim Gebrauche um den doppelten Betrag des ringförmigen Raumes größer, welcher zwischen dem Meniskus und seiner horizontalen Berührungsebene liegt.

Zur Bestimmung dieser Meniskushöhen hat Bunsen nach Ablesung des Kuppenstandes durch einen Tropfen verdünnter Sublimatlosung den

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 713 (1904).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 567 (1910).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 48 u. 635 (1908).

Meniskus abgeflacht und nochmals gemessen. Für weite Röhren scheint dieses einfache Verfahren nicht mehr zu genügen. Winkler¹⁾ hat darum nochmals durch direkte Höhenmessung ohne den Bunsenschen Kunstgriff die Korrekturen ermittelt. Hiernach sind bei einem Rohrenradius von a mm von der Meniskushöhe abzuziehen t mm bei trockenem, f mm bei feuchtem Quecksilber.

a	2	4	6	8	10	12
t	0,4	0,58	0,60	0,56	0,50	0,43
f	0,54	0,71	0,75	0,71	0,65	0,56

Für Wassermenisken hat Winkler ebenfalls Korrekturen angegeben.

Scheel und Heuse²⁾ und Palacios³⁾ haben die Dimensionen von frei an Rohrenden in Luft stehenden Quecksilbermenisken direkt ausgemessen. Bezeichnet x den Rohrradius, y die Meniskushöhe in Millimetern, so lassen sich die Volumina φ in mm^3 mit praktisch genügender Genauigkeit (etwa 2%) darstellen durch

$$\varphi = x \cdot y (2,77x - 4,5y - 0,13).$$

Für größere Genauigkeit vgl. die Originalzahlen. Es ist noch zu beachten, daß die Natur des umgebenden Gases oder einer Flüssigkeit auf die Oberflächenspannung und damit auf die Form des Meniskus einen Einfluß hat⁴⁾.

B. Lösungen

Allgemeines. Wenn man den Gehalt einer Lösung auf umkehrbare Weise ändert, so wird infolge der Änderung des osmotischen Druckes eine Arbeit geleistet, welche unter sonst gleichen Umständen für aquimolare Mengen gelöster Stoffe gleich groß ist. Auf

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 403 (1901); Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 719. – Vgl. dazu Göckel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 49, der nach einem anderen, wohl nicht ganz einwandfreien Verfahren gearbeitet hat. Ferner auch eine ausführliche Tabelle bei Schalkwijk, Versl. Ak. Wet. Amsterdam 9, 462 u. 512 (1900), ref. Zeitschr. phys. Chem. 42, 114 (1903).

²⁾ Ann. d. Phys. (4) 33, 291 (1910).

³⁾ Trab. d. Lab. de Investig. Fisicas, Nr. 61 u. 63 (1910).

⁴⁾ Theoretische Ableitungen bei Lohmstein, Ann. d. Phys. (4) 33, 290 (1910), de Haas, Comm. Lab. Leiden, Nr. 127a u. 127b, Verschaffelt, Proc. Ak. Amsterdam 21, 836 (1919). Sehr breite, flache Menisken entsprechen nahezu der Zylinderform, hohe, schmale dem Abschnitt des Rotationsellipsoids, wofür $\varphi = \frac{\pi}{6} y \left(3x^2 + y \frac{2}{\epsilon} \right)$, wenn ϵ die numerische Exzentrizität bedeutet. Häufig wird für enge Röhren der Meniskus näherungsweise als Halbkugel berechnet (vgl. S. 273).

diesem allgemeinen Satze beruhen sämtliche Methoden der Molargewichtsbestimmung an Lösungen; sie geben also unmittelbar nur die Gesamtmolarkonzentration der Lösung und erst indirekt das Molekulargewicht. Über die etwaige Bildung von Verbindungen mit dem Lösungsmittel entscheiden die „Molargewichtsbestimmungen“ mithin nicht.

Die Grundlagen sind — für verdünnte Lösungen mit großem Überschuß des Lösungsmittels — die gleichen wie bei Gasen. In Formel hat die Größe p die Bedeutung des osmotischen Druckes.

Der osmotische Druck ist sehr genau meßbar und wurde die bei weitem sicherste Bestimmung von Molargewichten erlauben, wenn man für jeden Fall unbedingt zuverlässig arbeitende, d. h. den gelösten Stoff gar nicht, das Lösungsmittel dagegen schnell durchlassende Membranen hatte. Dies ist namentlich bei Elektrolyten nicht der Fall, deshalb wird die Methode nur in Ausnahmefällen angewendet¹⁾.

Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich voneinander nur durch die verschiedenen Arten, die Konzentration der Lösung zu ändern, und beanspruchen dementsprechend verschiedene experimentelle Anordnungen. Von den sehr mannigfaltigen entsprechenden Methoden haben insbesondere zwei eine erhebliche praktische Bedeutung durch den Umstand erreicht, daß sie infolge ihrer Ausbildung in handlicher und sicherer Weise auch von Ungeübten ausgeführt werden können; es ist dies die Bestimmung der Änderung des Gefrierpunktes und der des Siedepunktes²⁾.

Methode der Gefrierpunktserniedrigung. Der für den Zweck meist benutzte Apparat von Beckmann³⁾ besteht aus einem starken Probier-

¹⁾ Vgl. darüber. Findlay, der osmotische Druck. Deutsch von Szivessy (Dresden, Th. Steinkopf 1914), H. N. Morse, Abh. im Am. Ch. Journ. 1901 bis 1911; Berkeley u. Hartley, C. Bl. 1910, II, 712.

²⁾ Über Methoden, die auf Löslichkeitsverminderung beruhen, siehe Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 573 (1890) und Tolloczko, daselbst 20, 389 (1897).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 638; 7, 323; 15, 666; 21, 239. Von F. O. R. Gotze sowie O. Preßler, beide in Leipzig, auch von anderen Firmen in guter Ausführung geliefert. Über neuere Formen vgl. Beckmanns wiederholte Besprechungen in derselben Zeitschrift. Ein Kältebad aus verdampfendem Äther oder Schwefelkohlenstoff konstruierte Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 617 (1898); siehe auch Guye u. Bogdan, Journ. Chim. phys. 1, 385 (1903); Ruff u. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 36, 418 (1903). — Wo. Ostwald, Grundriß der Colloidchemie I. Teil (Dresden, Th. Steinkopff), weitere Literatur bei Roth-Scheel, Tabellen V, Aufl. 1923. G. Fuchs, Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode Leipzig bei Engelmann (1895), 41 S., H. Biltz, K. Windisch vgl. S. 318

rohr *A* (Fig. 244) mit seitlichen Stützen, welches in einem etwa halb so langen, etwas weiteren Rohr *B* steckt, das als Luftmantel dient. Das Ganze ist an dem Deckel eines starkwandigen Glases *C* befestigt, welches eine Temperatur von einigen Graden unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels zu halten bestimmt ist und in entsprechender Weise mit Wasser, Eis, Kaltemischungen usw. gefüllt wird. Auf das innere Rohr wird ein zweimal durchbohrter Stopfen gesetzt, der das Thermometer trägt und den Rührer leicht beweglich durchtreten läßt. Zwecks leichterer Beweglichkeit versieht man den Stopfen am besten mit einem Glas- oder Metallrohr, welches dem Rührerstiel als Führung dient. Der Rührer besteht aus einem gläsernen Stiel mit unten angeschmolzenem horizontalem Ring von starkem Platindraht. Billiger und keinesfalls weniger gut sind ganz aus Glas bestehende Rührer. Man achte darauf, daß beim Rühren der Platinring nicht an der Thermometerkugel schleift. Das Thermometer ist meist in Hundertstelgrade geteilt und hat Vorrichtungen, die weiter unten genauer beschrieben sind.

Die Bestimmung besteht darin, daß eine gewogene Menge des Lösungsmittels in das Rohr *A* gebracht wird, worauf man das Bad auf eine Temperatur von einigen Graden unter dem Schmelzpunkt desselben regelt. Durch unmittelbares Eintauchen des Gefäßes in das Bad¹⁾, nach Entfernung aus dem Luftmantel erniedrigt man die Temperatur bis zum angenähert bestimmten Gefrierpunkt des Lösungsmittels, reinigt das Gefäß schnell aber gründlich von außen, setzt es in den Luftmantel, der im Bade verblieben ist, läßt unter langsamem Rühren unterkühlen ($0,5-2^{\circ}$) und leitet darauf durch kurzdauerndes heftiges Rühren oder mittels des Impfstiftes (s. w. u.) das Gefrieren ein. Unter ständigem Rühren (etwa 1 Hub pro Sekunde) beobachtet man das Thermometer, welches vor jeder Ablesung durch Anklopfen in der Höhe des Meniskus erschuttert wird. Der Quecksilberfaden steigt erst rasch, dann langsamer, um schließlich dauernd

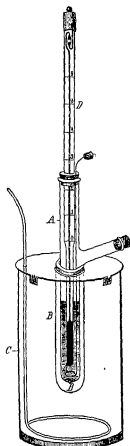


Fig. 244.

¹⁾ Wozu ein Loch im Deckel des Kaltebades vorgesehen ist.

stehen zu bleiben. Ist das Lösungsmittel einheitlich, so bleibt diese Temperatur konstant und stellt den Schmelz- oder Gefrierpunkt des Lösungsmittels dar; andernfalls fällt die Temperatur langsam in dem Maße, als die Erstarrung fortschreitet.

Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird wiederholt bestimmt, nachdem man jedesmal das entstandene Eis wieder geschmolzen hat.

Hierauf nimmt man das Gefriergefäß heraus, bringt den zu untersuchenden Stoff in bestimmter Menge in die Flüssigkeit, löst ihn durch Rühren auf und wiederholt den Gefrierversuch in der beim reinen Lösungsmittel besprochenen Weise. Ebenso wie dort bestimmt man den Gefrierpunkt zunächst angenähert, unterkühlt um $0,5-2^{\circ}$ und leitet darauf das Erstarren ein. Das Thermometer steigt wieder plötzlich, bleibt aber nicht konstant, sondern sinkt allmählich in dem Maße, wie die Lösung durch Ausfrieren konzentrierter wird. Die höchste abgelesene Temperatur wird notiert. Die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels und dem der Lösung ist die Gefrierpunktserniedrigung.

Die Bestimmung wird (nachdem jedesmal das Eis geschmolzen wurde) mehrmals mit derselben Lösung wiederholt, ebenso bei verschiedenen Konzentrationen, die man durch weiteres Hinzufügen des betreffenden Stoffes zu der untersuchten Lösung herstellt.

Beckmannsches Thermometer¹⁾. Da bei dem vorliegenden Verfahren nur kleine Temperaturdifferenzen gemessen werden, so genügt ein Skalenbereich von zirka 6° . Um ein und dasselbe Thermometer bei verschiedenen Temperaturen benutzen zu können, hat Beckmann das obere Ende der Kapillare umgebogen und mit einer Erweiterung (Fig. 245) versehen, die dazu dient, beliebige Mengen aus dem Quecksilberreservoir zu entfernen. Die Einstellung auf die gewünschte Temperatur geschieht durch folgende Manipulationen. Man kehrt das Thermometer um und bringt durch Anklopfen das Vorratsquecksilber an das obere Ende der Erweiterung, hierauf richtet man das Thermometer vorsichtig auf und erwärmt das Gefäß (durch Handwärme, in einem Bade oder zur Not vorsichtig über freier Flamme), bis



Fig.
245.

¹⁾ Spezielle Form der „metastatischen“ oder „Walferdinschen“ Thermometer. Zu beziehen von E. Richter und Wiese-Berlin; Max. Fischer-Ilmenau; Götze-Leipzig; Preßler-Leipzig; Hegershoff-Leipzig; F. Köhler-Leipzig; Siebert u. Kuhn-Kassel und anderen Firmen

der Quecksilberfaden sich mit dem in der Erweiterung befindlichen Quecksilber vereinigt hat. Hierauf kühlt man langsam in einem Wasserbade bis auf $2-3^{\circ}$ über die gewünschte Gefrieretemperatur ab. Die gewünschten Temperaturen unter Wasserleitungstemperatur stellt man sich durch Einwerfen von Eisstückchen in Wasser her. Die Badtemperatur wird mittels eines gewöhnlichen (am besten in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten) Thermometers bestimmt, das zweckmäßig an das Beckmannthermometer mit Draht festgebunden wird (unter Zwischenlegen von Korkstückchen), so daß die beiden Quecksilberkugeln sich fast berühren. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, trennt man das überschüssige Quecksilber vom Quecksilberfaden, indem man das Thermometer mit einer Hand faßt und auf deren Gelenk mit der anderen Hand schlägt. Zur Sicherheit prüft man noch einmal im Bade, ob der Quecksilberfaden beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels in dem oberen Teil der Skala einsteht.

Bei einzelnen Thermometern reißt beim Abkühlen der Faden stets ab, oder es bleibt das letzte Stück des Fadens in der Biegung der Kapillaren hängen. Solche Thermometer werden am besten dem Fabrikanten als unbrauchbar zurückgeschickt. Mit viel Geduld gelingt es manchmal, durch rasches Durchtreiben des Quecksilbers durch die Biegung der Kapillare und darauffolgendes sehr langsames Abkühlen, das in der Biegung sitzende mikroskopische Luftbläschen zu vertreiben und den Schaden zu reparieren. Ebenso unbrauchbar sind Thermometer, bei denen der Übergang von der Kapillare zur Erweiterung nicht allmählich, sondern plötzlich ist. Fig. 246 zeigt die falsche, Fig. 247 die richtige Form.



Fig. 246 Fig. 247

Neuerdings pflegt man das Vorratsgefäß mit einer Hilfsteilung zu versehen, um die Abmessung der Quecksilbermenge zu erleichtern¹⁾.

Da die Menge des Quecksilbers in der Kugel je nach der Temperatur, bei der man arbeitet, verschieden ist, so muß man bei genauem Arbeiten dem variablen Gradwert Rechnung tragen. Falls man nur die Ausdehnung von Quecksilber und Kugel in Betracht zieht, so ergibt sich, daß ein bei 0° richtiges Thermometer bei 100° einen um 1,6 % zu kleinen Gradwert hat. Von Grützmacher²⁾ ist für die gebräuchlichen Dimensionen eine Tabelle angegeben worden, welche außer der

¹⁾ Näheres bei Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 329 (1905). Eine andere Form des Hilfsgefäßes, die jedoch nur oberhalb Zimmertemperatur gebraucht werden kann, verwendet die Firma Siebert u. Kuhn

²⁾ Zeitschr. f. Instrum. 16, 202 (1896).

obigen Korrektur auch die veränderliche Reduktion auf die Wasserstoffskala enthält. (Siehe folgende Tabelle.)

Findet man z. B. durch einen Vergleich mit einem geeichten (auf die Wasserstoffskala bezogenen) Normalthermometer, daß dem Temperaturintervall $20,000^{\circ}\text{C}$ bis $25,000^{\circ}\text{C}$ $4,904$ Grade der Beckmann-Skala entsprechen, daß also 1 Grad den Wert von $1,019^{\circ}\text{C}$ hat, so muß man zu allen Zahlen der folgenden Tabelle $0,019^{\circ}$ addieren, um die Tabelle für das betreffende Beckmann-Thermometer zu erhalten. Durch einen einzigen Vergleich mit einem Normalthermometer kann man also das Beckmann-Thermometer zur Messung von kleinen Temperaturdifferenzen bei beliebigen Temperaturen brauchbar machen. Vorausgesetzt ist hierbei allerdings noch, daß das Beckmann-Thermometer nach Kapitel 4 in sich kalibriert ist.

Wert eines Grades in $^{\circ}\text{C}$.

Im Temperaturintervall	Bei ganz herausragendem Faden	Bei ganz eintauchendem Faden
— 35 bis — 30	0,982	0,981
0 — 5	1,000	1,002
20 — 25	1,009	1,009
45 — 50	1,020	1,016
95 — 100	1,037	1,026
145 — 150	1,050	1,032
195 — 200	1,058	1,033
245 — 250	1,060	1,039

Herstellung der Lösungen. Die Lösungen werden nach Gewicht hergestellt. Man tariert das leere Gefriergefäß mit einem Reservepfropfen auf einer Wage, die Zentigramme angibt, am besten, indem man es in ein Becherglas stellt, gießt darauf das Lösungsmittel bis zu einer Höhe von etwa 6 cm hinein¹⁾, verschließt wieder und wägt auf einige Zentigramme genau²⁾. Zweckmäßig sind einige Marken, welche die gewöhnlichen Mengen der häufigsten Lösungsmittel angeben.

Das Einbringen der Substanz erfolgt bei festen Stoffen in Gestalt eines feinen Pulvers, welches in einem langen, schmalen Proberöhrchen enthalten ist, so daß man die Substanz direkt in die Flüssigkeit schütten kann, ohne daß etwas in den Stutzen fällt. Das Röhrchen ist vorher gewogen und wird nach dem Versuch zurückgewogen. Die Verwendung von Pastillen, wie sie bei Siedepunktbestimmungen gebraucht werden, ist

¹⁾ Die Thermometerkugel muß ganz eintauchen.

²⁾ Einfacher und hinreichend genau ist Abmessen mit einer Pipette.

wegen der Langsamkeit, mit der sie sich lösen, meist nicht zweckmäßig. Recht brauchbar ist dagegen das Verfahren, die feingepulverte Substanz mit irgendeiner flüchtigen nicht lösenden Flüssigkeit (bei Salzen z. B.

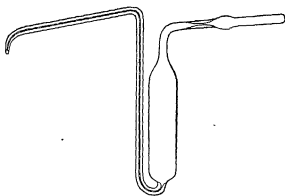


Fig. 248.



Fig. 249

Alkohol) zu verreiben und dann eintrocknen zu lassen. Es entstehen Klumpchen, die sich, ohne zu zerfallen, wagen lassen, die sich andererseits aber rasch lösen. Auch Korbchen aus feinmaschiger Platingaze sind zum Wägen und Eintragen pulverformiger Stoffe sehr bequem. Flüssigkeiten werden in gebogene Pipetten von der Gestalt Fig. 248 gebracht; zähe Flüssigkeiten in Ventileimerchen (Fig. 249).

Die Menge der abgewogenen Substanz soll so bemessen sein, daß eine Erniedrigung von $0,2^{\circ}$ — $0,5^{\circ}$ entsteht, was durchschnittlich durch 0,2 g Substanz bewirkt wird. Die Genauigkeit der Wägung soll zirka ein halb Prozent betragen.

Impfstift. Viele Flüssigkeiten lassen sich weitgehend unterkühlen, ohne daß freiwillig Gefrieren eintritt. Es ist in solchen Fällen, ferner dann, wenn man den Grad der Unterkühlung regeln will, vorteilhaft, das Gefrieren künstlich hervorzurufen, indem man die unterkühlte Flüssigkeit mit ein wenig des erstarrten Stoffes berührt. Zu diesem Zweck läßt man einen Tropfen des Lösungsmittels an einem ausgezogenen Glasröhrchen erstarren. Da der Flüssigkeitstropfen vom Rohr leicht abfällt, so zieht man letzteres zweckmäßig zu einem langen Faden aus, den man über einer kleinen Flamme zu einem losen Knäuel zusammenwickelt (Fig. 250), oder versieht das

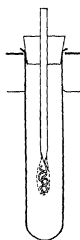


Fig. 250.

Glasrohr unten mit einem Wattebausch. Das Glasrohr ist durch einen Kork in einem Reagensglas befestigt, welches in die Kältemischung getaucht wird. Der Deckel des Kältebades ist zu diesem Zweck mit einer Öffnung versehen.

Um das Gefrieren im gewünschten Augenblick einzuleiten, luftet man den Stopfen des seitlichen Stützens, hebt den Ruhrer aus der unterkühlten Flüssigkeit heraus, beuhrt ihn einen Augenblick durch den Stützen hindurch mit dem erstarrten Tröpfchen des Impfstifts, senkt ihn in die Flüssigkeit zurück und sorgt durch kräftiges Rühren für feine Verteilung des sich ausscheidenden Eises. Bei Flüssigkeiten, die unter Zimmertemperatur schmelzen, müssen diese Operationen in einem Zuge gehen.

Mikroverfahren. Stehen nur kleine Substanzmengen zur Verfügung, so arbeitet man mit verkleinerten Apparaten. Mit nur $1,5 \text{ cm}^3$ Lösung kommt man bei dem Apparat (Fig. 251) aus¹⁾, dessen Thermometer in $0,02$ geteilt ist und entweder unveränderliche Skala oder metastatische Einrichtung hat. Hierbei muß wegen des stärkeren Wärmeaustausches streng darauf geachtet werden, daß das Kaltebad nicht mehr als 2° unter dem Gefrierpunkte liegt.

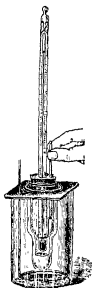


Fig. 251.

Noch ganz erheblich weniger Material verlangt ein Verfahren, welches auf der Beobachtung der Schmelzerscheinung beruht²⁾. Man kühlt in einem breiten Weinholdschen Becher die Badflüssigkeit (wasserige Glycerinlösung oder auch Salzlösung) mit Hilfe einer weiten Kühlschlange. In die Achse bringt man das Beckmann-Thermometer, und zwischen diesem und der Schlange spielt ein ringförmiger, mechanisch betätigter Glasruhrer. Das Versuchsobjekt befindet sich in einem dünnwandigen Kapillarröhrchen von etwa 1 mm Lumen (Schmelzpunktröhrchen), welches mit Kautschukringen an der Thermometerkugel befestigt ist.

Man bringt in dieses zunächst unten, ohne die Wand zu benetzen, einige mm^3 des reinen Lösungsmittels und taucht es in starke Kälte-

¹⁾ R. Burian u. C. Drucker, Zentralbl. f. Physiologie 23, Nr. 22 (1910). – Zu beziehen von Rob. Götz in Leipzig – Siehe auch Salge, Zetschr. f. Kinderheilk. 1, 126 (1911); 34, 331, (1922), der mit $0,5 \text{ cm}^3$ auskommt, aber Thermoelemente verwendet.

²⁾ Drucker u. E. Schreiner, Biolog. Centralbl. 33 (1913); s. a. Rast, Ber. Chem. Ges. 55, 1051 (1922)

mischung, so daß das Tropfchen sofort erstarrt, befestigt es dann an dem Thermometer, setzt dieses in das unter den Schmelzpunkt vorgekühlte Bad und beginnt zu rühren (etwa 1 Hub/Sekunde, dann, wenn die Temperatur auf $0,2^{\circ}$ unter den Schmelzpunkt gestiegen ist, dreimal so langsam). Mittels einer Lupe von langer Brennweite und einer kleinen Glühlampe beobachtet man nun den Schmelzpunkt, der daran erkennbar ist, daß sich oben die glatte Eisfläche in einen konkaven Meniskus verwandelt oder — bei größerer Weite — ein Flüssigkeitsring vom Rande her entsteht. Nach Ablesung des Thermometers wiederholt man diese Bestimmung, indem man dicht unterhalb des vorher gefundenen Punktes den Ruhrer ganz abstellt. Die Temperatur bleibt so minutenlang konstant. Hierauf kühlt man etwa $0,3^{\circ}$ unter den zu erwartenden Gefrierpunkt der Lösung ab — der meist ungefähr bekannt sein wird — und bringt nach Abstellen des Ruhrers etwa $0,1^{\circ}$ unter diesem eine etwa 3 mm hohe Schicht Lösung direkt auf das Eis¹⁾. Es treten dann an der Wand und am Eis Kriställchen auf und man beobachtet nunmehr wieder beim Steigen der Temperatur deren Schmelzung. Bei vorsichtiger Arbeit kann man so die Depression auf etwa $\pm 0,01^{\circ}$ genau ermitteln.

Eine Modifikation dieses Verfahrens hat Rast²⁾ angegeben.

Hygroskopische Lösungsmittel, namentlich Eisessig und Phenol, ändern schon durch Spuren von Wasser, die sie während des Versuches aufnehmen, ihren Schmelzpunkt. Bei dem kleinen Molargewicht des

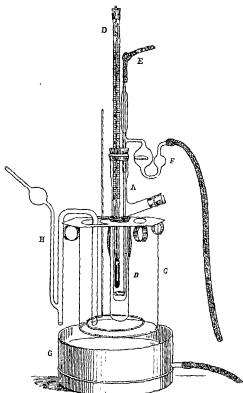


Fig. 252

¹⁾ Das Pipettenröhrchen soll vor dem Auslaufen etwa 10 Sekunden in den Kapillaren vorgekühlt werden.

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 55, 1051 (1922)

Wassers haben auch kleine Mengen einen verhältnismäßig großen Einfluß. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat Beckmann die Einrichtung Fig. 252 angegeben. Der Rührer ist durch eine erweiterte Röhre geführt, in welche während des ganzen Versuches trockene Luft geleitet wird, die oben zwischen dem Stiel des Rührers und der ihn umschließenden Röhre entweicht. In dem Kugelapparat *F*, welcher seitlich an die Führungsröhre angesetzt ist, befinden sich einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure; ein Überspritzen wird durch das in der größeren Kugel befindliche Querblattchen verhindert. Die Luft wird einem kleinen



Fig. 253

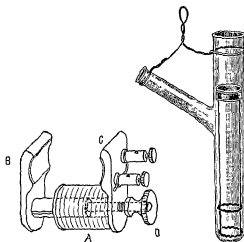


Fig. 254

Wassergebläse entnommen und mittels eines Trockenturmes vorge-trocknet. *E* ist ein Griff aus Gummi, *H* ein Heber zur bequemen Entfernung der Bodenflüssigkeit; die Schale *G*, in welcher der Apparat bei der Arbeit steht, nimmt überlaufende Flüssigkeit auf. Man lasse den Luftstrom nur langsam laufen.

Ein anderes Mittel, um den Zutritt von Feuchtigkeit abzuhalten, bildet der Fig. 253 dargestellte Quecksilberschluß. Zu demselben Zweck kann endlich ein elektromagnetisch betriebener Rührer (Fig. 254) dienen, der auch sonst (bei nichtwässrigen Lösungen) in vieler Hinsicht sehr bequem ist. Er besteht aus einem dünnen Eisenring, der vollständig mit Platinblech oder Email umkleidet ist und an zwei Platindrähten den eigentlichen Rührer, ebenfalls aus Platin oder auch aus Nickel, trägt. Um den Strom (Thermosaule, Akkumulator) im Elektromagneten (Fig. A), dessen Pole den oberen Teil des Gefäßes umschließen, periodisch zu schließen und zu unterbrechen, läßt Beckmann den Unterbrecher

durch ein Malzlsches Metronom betreiben. Billiger ist eine gewöhnliche Wanduhr, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, welcher abwechselnd zwei seitlich angebrachte Platinkontakte p berührt (Fig. 255) und dadurch periodisch den Strom des Akkumulators A im Elektromagneten E schließt. Um den Öffnungsfunken zu verringern, wird parallel zur Unterbrechungsstelle ein elektrolytischer Kondensator K geschaltet, über dessen Konstruktion im Kapitel über elektrische Leitfähigkeit nachzusehen ist. Einen brauchbaren Rotationsunterbrecher kann man auch aus einem billigen Spielzeugelektromotor für 2 Volt herstellen, wenn man auf dessen Achse eine mit Kontaktkranz versehene Scheibe aufsetzt und den Strom über Schleiffedern führt. Der Elektromagnet soll mit seinen Polschuhen am oberen Rande des ruhenden Rührers sitzen¹⁾.

Ähnliche Hilfsmittel, wie bei hygroskopischen Flüssigkeiten, wendet man bei sauerstoffempfindlichen Lösungen an; vgl. z. B. Helff²⁾.

Berechnung der Versuche. Die gefundene Gefrierpunktserniedrigung Δ ist bei demselben Lösungsmittel proportional der Konzentration in numerischem Maße, d. h. dem Molenbruche $n : (n + N)$, was bei verdünnten Lösungen mit $n : N$ identisch wird. Ersetzt man n und N durch das Verhältnis von Gewicht und Molargewicht (S. 315), so wird nach Zusammenfassung der Konstanten

$$M = E \frac{s}{\Delta L},$$

wo M das Molargewicht des gelösten Stoffes, s dessen Gewicht in Grammen, L das Gewicht des Lösungsmittels in Kilogrammen und Δ die beobachtete Temperaturerniedrigung ist, E ist eine Konstante, die von der Natur des Lösungsmittels abhängt (s. w. u.).

¹⁾ Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 161 (1904) Andere Formen bei Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 267 (1908); Oddo u. Scandola, ebenda 62, 243 (1908), Lespieau, Bull. Soc. Chim. (4) 3, 613 (1908). Über eine andere Schutzvorrichtung (übergebundene Schweinsblase) vgl. V. Meyer u. Auwers Ber. Chem. Ges. 21, 701 (1888)

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 196 (1893; Phosphor als Lösungsmittel).

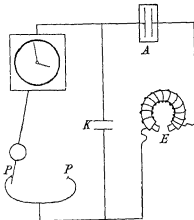


Fig. 255.

Die gesamte Molarkonzentration der Lösung, d. h. Mole Gelöstes auf 1000 g Lösung (c_1) resp. Mole Gelöstes im Liter Lösung (c_2), berechnet man nach den angenäherten Formeln

$$c_1 = \frac{\Delta}{E} \quad c_2 = \varphi \frac{\Delta}{E},$$

wo φ das spezifische Volum des Lösungsmittels ist. Der osmotische Druck P des gelösten Stoffes bei der absoluten Temperatur T berechnet sich in Atmosphären

$$P = 0,082 \, c_2 \, T$$

Ist der gelöste Stoff teilweise in n Bestandteile dissoziiert, so ergibt sich der Dissoziationsgrad α nach der Formel

$$\alpha = \frac{M_{\text{theor}} - M_{\text{gef}}}{M_{\text{gef}}(n-1)} = \frac{\Delta_{\text{gef}} - \Delta_{\text{theor}}}{\Delta_{\text{theor}}(n-1)},$$

wo M_{theor} das sich aus der chemischen Formel ergebende Molargewicht ist. Ist der gelöste Stoff teilweise m fach polymerisiert, so ist der polymerisierte Bruchteil

$$\beta = \frac{m}{m-1} \cdot \frac{M_{\text{gef}} - M_{\text{theor}}}{M_{\text{gef}}} = \frac{m}{m-1} \cdot \frac{\Delta_{\text{theor}} - \Delta_{\text{gef}}}{\Delta_{\text{theor}}}$$

Wasser, die Sauerstoff-, speziell Hydroxyl- und Carboxylhaltigen aliphatischen Verbindungen haben als Lösungsmittel eine stärkere „dissoziierende Kraft“ als die Kohlenwasserstoffe, haben aber ihrerseits die Neigung, in Kohlenwasserstoffen gelöst polymere Stoffe zu bilden (Beckmann).

In der folgenden Tabelle sind die Werte von E , sowie die Schmelztemperaturen t für eine Reihe der gebräuchlichsten Lösungsmittel zusammengestellt.

	E	t°
Wasser	1,860	0
Benzol	5,13	5,493 ¹⁾
Naphthalin	6,9	80,1
Phenanthren	12,0	96,3
Phenol	7,3—7,8	42
Eisessig	3,9	16,67
Nitrobenzol	6,89 ²⁾	5,67 ³⁾

¹⁾ Richards, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 2024 (1919). In Vakuum 0,003° höher als in Luft, mit Wasser gesättigt 0,095° tiefer.

²⁾ Roberts u. Bury s. f. Cit., nach Beckmann u. Lockemann bei völliger Trockenheit 8,0—8,4. Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 397 (1907).

³⁾ Moles, Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 531 (1912); Roberts u. Bury, Journ. Chem. Soc. 123, 2037 (1923). Brown u. Bury, ebenda 125, 2219; Sidgwick u. Ewbank, ebenda 125, 2268 (1924)

	E	t^0
p-Toluidin	5,2	42
Urethan	5,1	49
Äthylenbromid	12,5	9,98 ¹⁾
Formamid	3,90	1,82 ²⁾
Campher	40	174.

Die Konstante E ist gleich $\frac{2 T^2}{W}$, wo T die absolute Schmelztemperatur, W die Schmelzwärme des Lösungsmittels ist, so daß die Gefrierpunkts-erniedrigung, die ein Stoff von bekanntem Molargewicht hervorbringt, zur Ermittlung der Schmelzwärme des Lösungsmittels benutzt werden kann. Vgl. Kapitel 13. Eisessig muß ganz trocken, Phenol farblos sein. Als Benzol verwende man nur das thiophenfreie „Benzol für Molargewichtsbestimmungen“.

Die Genauigkeit einer Molargewichtsbestimmung nach der obigen Methode¹⁾ beträgt rund 5 %. Dementsprechend beträgt die Genauigkeit, mit der die Größen s , Δ und L bestimmt werden müssen, rund 1 %. Wird die Konzentrationsänderung durch Eisausscheidung berücksichtigt, so kann — insbesondere bei wässrigen Lösungen von Elektrolyten — der Fehler leicht auf 1 % verringert werden.

Diese Korrektur läßt sich leicht berechnen. Ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, λ die Erstarrungswärme pro Gramm und θ die Überkaltung in Celsiusgraden, so ist der Bruchteil r der Lösung, welcher bei Aufhebung der Überkaltung erstarrt, gleich $r = \frac{c}{\lambda} \cdot \theta$. Für Wasser ist $c = 1$, $\lambda = 79,67$; pro Grad Überkaltung konzentriert sich also die nachbleibende Lösung um $\frac{1}{79,67} = 1,25 \%$, und statt des ursprünglichen Gehaltes p ist $p \left(1 + \frac{c}{\lambda} \theta\right)$ zu rechnen. Bei Äthylenbromid, Essigsäure,

¹⁾ Moles, 1 c.

²⁾ Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 145 (1903); Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 310 (1912). Weitere Daten bei Roth-Scheel, Tabellen. 5. Aufl. 1923. — Mit Wasser gesättigtes Benzol (vgl. S. 314) zeigt einen etwa 0,1° tieferen Gefrierpunkt. Es löst, wie auch andere organische Flüssigkeiten, viel Luft. Mit Stickstoff gesättigt z. B. mußte es um etwa 0,2° zu tief gefrieren. Wasserhaltige Lösungsmittel (Nitrobenzol, Formamid, Äthylenbromid, Essigsäure) geben falsche Resultate. Vgl. Moles u. Gomez, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 531 (1912); Winther, ebenda 60, 563 (1907); Scheuer, ebenda 72, 512 (1910); Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 310 (1912).

³⁾ Über Präzisionsmessungen vgl. S. 337 ff.

Benzol, Naphtalin beträgt $\frac{c}{\lambda}$ rund 1,1 %, bei Nitrobenzol 1,6 %, bei Phenol 2 %, bei p-Toluidin 1 %.

Ausfrieren fester Lösungen. Gewöhnlich friert reines Lösungsmittel aus. Wenn auch das erstarrte Lösungsmittel den zugesetzten Stoff löst, so scheidet sich beim Erstarren eine feste Losung aus, deren Gehalt mit der Konzentration der flüssigen Lösung steigt. Das Molargewicht erscheint dann zu groß, und die einfachen Formeln zur Berechnung des Molargewichtes müssen sachgemäß korrigiert werden¹⁾.

Gefrierpunkte und Gefrierpunkterniedrigungen sehr konzentrierter Lösungen werden nach Roloff²⁾ am besten derart bestimmt, daß man ähnlich wie bei Löslichkeitsbestimmungen die Zusammensetzung der Lösung ermittelt, welche bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht mit Eis ist. Die erforderlichen konstanten Temperaturen stellt man sich durch Kryohydrate her.

Die Berechnung des „Molargewichts“ aus derartigen Bestimmungen an hochkonzentrierten Lösungen hat nur bedingten Sinn, da die Proportionalität zwischen Molarkonzentration und osmotischem Druck nur für verdünnte Lösungen vorhanden ist. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen aus dem Gefrierpunkt muß die Verdünnungswärme berücksichtigt werden. Über die genauen Formeln siehe Roloff (l. c.), wo Literaturhinweis auf die diesbezüglichen theoretischen Arbeiten von Ewan, Dieterici, Nernst.

Gefrierpunktsbestimmungen mit Lösungsmittelgemengen. Die gleichen Bedenken sind auch gegen Molargewichtsbestimmungen in Lösungsmittelgemengen zu machen, wenn nur eine Komponente ausfriert, z. B. in Wasseralkoholgemengen. Man kann sich so helfen, daß man die Konstante der Formel mit Hilfe eines „normalen“ Stoffes empirisch bestimmt, doch ist auch dieses Verfahren theoretischem Bedenken ausgesetzt³⁾.

Tiefe Temperaturen⁴⁾. Man verwendet am besten ein Weinhold'sches oder Dewarsches Gefäß (vgl. S. 125) als Kältebad, füllt es mit einem nicht gefrierenden Stoffe — Alkohol, Petroläther, Toluol — und kühlt mittels einer Kuhl Schlange. Zur Temperaturmessung benutzt man am besten ein Widerstandsthermometer oder eine Thermosaula (vgl.

¹⁾ Näheres u. a. bei Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 609 (1897); Rothmund, ebenda 24, 705 (1897); de Kock, ebenda 48, 129 (1904).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 572 (1895).

³⁾ Vgl. z. B. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 256 (1894).

⁴⁾ Beckmann u. Waentig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 67, 22 (1910); 74, 302 (1911).

Kapitel 18); es empfiehlt sich, mit geschlossenem Gefäß und elektrischem Rührer (S. 332) zu arbeiten.

Hohe Temperaturen. Oberhalb etwa 200° wird man oft den elektrischen Ofen als Heizbad benutzen (vgl. S. 136) und die Temperatur ebenfalls elektrisch messen¹⁾. Da E , falls die Schmelzwärme nicht auch groß wird, mit dem Quadrat der Temperatur wächst, so werden die Effekte bei gleicher Molarkonzentration erheblich größer als die der gewöhnlichen Lösungsmittel. Diesem Vorteil steht aber geringere Konstanz der Temperatur und größere Empfindlichkeit gegen Unreinheiten gegenüber²⁾.

Genaueres Verfahren³⁾. Die vorstehend beschriebene Methode ist hauptsächlich mit Rücksicht auf die Praxis des Laboratoriums ausgearbeitet worden, für welche die Anwendung möglichst geringer Stoffmengen bei mäßiger Genauigkeit der Ergebnisse wesentlich ist, da es sich in vielen Fällen nur um die Wahl zwischen den verschiedenen Vielfachen des empirischen Molargewichts handelt. Wird aber eine größere Genauigkeit gewünscht⁴⁾, wie sie für theoretische Schlüsse speziell bei verdünnten wässrigen Lösungen erforderlich ist, so müssen zwei Fehlerquellen berücksichtigt werden, nämlich der Wärmeaustausch mit der Umgebung und die Konzentrationsänderung, welche durch das Ausfrieren des Lösungsmittels (vgl. S. 335) bedingt ist.

Die erste Fehlerquelle eliminiert man nach Raoult am besten dadurch, daß man die Temperatur des Kaltebades so wählt, daß die „Konvergenztemperatur“ und die Gefriertemperatur zusammenfallen. Unter „Konvergenztemperatur“ versteht man diejenige Temperatur, welche

¹⁾ Vgl. etwa Morgan u. Benson, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **55**, 261 (1907); Morgan u. Owen, ebenda **56**, 168 (1908); Foote u. Levi, *Am. Chem. Journ.* **37**, 494 (1907); Stern, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **65**, 667 (1907); F. M. Jaeger, *Physikochem. Messungen bei höheren Temperaturen*.

²⁾ Bei gewöhnlichen Temperaturen läßt sich dies schon beobachten. Mit Wasser kann man leicht auf 0,001° zuverlässig arbeiten, Benzol mit der dreimal so großen Depressionskonstanten gewährt durchaus nicht die dreifache Genauigkeit, sondern weniger.

³⁾ Nernst u. Abegg, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **15**, 681 (1894); Raoult, *dasselbst* **27**, 617 (1898); Abegg, *dasselbst* **20**, 207 (1896); Wildermann, *dasselbst* **19**, 63 (1896); **46**, 51 (1903); Loomis, *Wied. Ann.* **51**, 500 (1894); **60**, 527 (1897); *Zeitschr. f. physik. Chem.* **32**, 599 (1900); W. A. Roth, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **79**, 602 (1912); Flügel, ebenda **79**, 585 (1912); Hausrath, *Ann. d. Phys.* (4) **9**, 546 (1902); H. Jahn, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **50**, 139 (1905); **59**, 35 (1907); Bedford, *Proc. Roy. Soc.* **83**, 459 (1910); Hall u. Harkins, *Journ. Am. Chem. Soc.* **38**, 2658 (1916).

⁴⁾ Oder ist die Erstarrungsgeschwindigkeit der Lösung sehr klein.

der Inhalt des Gefriergefäßes bei gegebenem Kältebad und gegebener Rührgeschwindigkeit, ohne zu gefrieren, annehmen würde.

Die Konvergenztemperatur hängt bei gegebenem Apparat in erster Linie von der Temperatur des Kältebades ab, derart, daß die Differenz zwischen beiden annähernd konstant ist. Beim Beckmannschen Apparat von üblichen Dimensionen liegt z. B. für Temperaturen in der Nähe von 0° und für eine Rührgeschwindigkeit von etwa 1 Hub pro Sekunde die Konvergenztemperatur etwa $0,3^{\circ}$ über der Badtemperatur. Die Abkühlungsgeschwindigkeit beträgt dann etwa $0,06^{\circ}$ pro Minute für 1° Differenz.

Zwischen der beobachteten Gefriertemperatur (B), der wahren Gefriertemperatur (W) und der Konvergenztemperatur (K) besteht die

Beziehung $W - B = A (B - K)$, wo A eine Konstante ist, welche angibt, um wieviel der beobachtete Gefrierpunkt sich ändert, wenn die Konvergenztemperatur um 1° geändert wird. Für wässrige Salzlösungen hat die Konstante A beim Beckmannschen

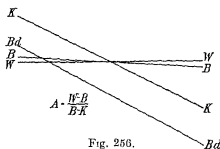


Fig. 256.

Apparat den Wert von etwa $0,0005^{\circ}$ pro Grad. Fig. 256 zeigt graphisch die Beziehungen von W , B und K und der Badtemperatur (Bd). Aus Formel und Figur geht hervor, daß die beobachtete Gefriertemperatur mit der wahren identisch wird, wenn die beobachtete Gefriertemperatur mit der Konvergenztemperatur zusammenfällt. Die Korrektur fällt dann weg.

Die Gefrierapparate für genaue Messungen, wie sie von Abegg, Raoult, Wildermann, Loomis, Ponsot, Hausrath, Roth, Jahn und anderen, vgl. S. 337, Anm. 3, angegeben worden sind, berücksichtigen mehr oder minder weitgehend diese Überlegung. Sie haben indessen den großen Nachteil, daß sie, sollen sie gute Resultate geben, Teil für Teil praktisch durchgeprüft werden müssen, da kleine Unterschiede der Arbeitsweise und der Apparatform von erheblichem Einflusse auf Konvergenztemperatur, Thermometereinstellung usw. sein können. Mit diesen verfeinerten Instrumenten können Resultate erhalten werden, die untereinander in einer Serie vorzüglich zusammenstimmen, während ein anderer Experimentator andere, aber untereinander ebenfalls gut übereinstimmende Resultate erhält. Es empfiehlt sich jedenfalls, wenn man nach einer dieser Methoden arbeiten will,

den Apparat empirisch zu eichen. Zu diesem Zwecke mißt man einfach Lösungen, von denen bekannt ist, daß sie von verschiedenen Autoren übereinstimmend mit der Theorie gefunden worden sind. Als Normalobjekt dieser Art ist Harnstoff in Wasser anzuraten. Die so gefundene Depressionskonstante lege man allen weiteren Versuchsberechnungen zugrunde, gleichviel, ob sie genau mit der theoretisch berechneten übereinstimmt. So erzielt man nicht nur gute Resultate, sondern erspart auch die Ermittlung von Einzelkorrekturen für verschiedene Teile des Apparates und der Arbeitsweise. Natürlich muß man stets möglichst in der gleichen Weise arbeiten.

Bequemer und bei sorgfältiger Arbeit ebenso genau ist das Verfahren, das Walker und Robertson¹⁾, sowie Richards²⁾ empfohlen haben. Man bringt in ein Dewargefaß, oder in Ermangelung dessen in ein mit irgendeinem Wärmeschutz versehenes Becherglas, geschabtes oder gestoßenes reines Eis, fugt die bis nahe an den Gefrierpunkt abgekühlte Lösung hinzu, vermischt beide Teile gut und setzt das Thermometer ein, das durch einen Deckel geführt sein kann. Vorher hat man in gleicher Weise reines Wasser untersucht. Während der — eventuell durch leichtes Klopfen beförderten — Thermometereinstellung kann gerührt werden, aber nur ab und zu, nicht fortdauernd, wie gewöhnlich; auch soll der Rührer nicht aus Metall bestehen. Nach der Ablesung entnehme man aus der Umgebung der Thermometerkugel etwas Lösung zur Analyse. Auch diese Anordnung kann empirisch geeicht werden (s.o.). Bequemer noch ist es, die Lösung selbst unter Rühren in einem passenden Gefäß teilweise gefrieren zu lassen und dann das feine Eis samt dem flüssigen Reste in das Dewargefaß zu gießen.

Der Vorteil dieses Verfahrens, das mit dem von Rudorff und anderen Experimentatoren der älteren Zeit benutzten fast identisch ist, besteht in der Verminderung des Wärmeaustausches mit der Umgebung, der Vermeidung der Ruhrwärme und der Ausnutzung der regulatorischen Wirkung großer Mengen von fein verteiltem Eis, durch die natürlich etwa noch vorhandene oder auftretende Wärmeeffekte viel schneller und sicherer kompensiert werden, als durch kleine, wie man sie bei den anderen Verfahren meist benutzt hat. Da genaue Messungen stets die nachträgliche Analyse erfordern, so liegt kein Grund vor, mit wenig Eis zu arbeiten.

¹⁾ Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 373 (1904).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 563 (1903). Vgl. auch Prytz, Ann. d. Phys. (4) 7, 882 (1902); Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 572 (1896), Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 96, 381 (1920).

Unter allen Umständen ist es vorteilhaft, mit einer Differenzmethode zu arbeiten (vgl. oben Hausrath, Jahn und besonders Hall und Harkins), indem man Lösung und reines Lösungsmittel in den gleichen

Kaltemantel bringt. Die Temperatur wird dann mit einer Thermobatterie (vgl. Kap. 18) gemessen, deren Lotstellen abwechselnd in beiden Flüssigkeiten liegen. Dadurch entfallen mehrere Korrekturen. Bedford¹⁾ hat zu seinen sehr genauen Messungen zwei Widerstandsthermometer benutzt.

Die Genauigkeit, mit der Gefrierpunkterniedrigungen unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen reproduzierbar gemessen werden können, beträgt bei Quecksilberthermometern $0,001^{\circ}$ – $0,0005^{\circ}$. Deshalb müssen alle maßgebenden Größen mit einem entsprechenden Genauigkeitsgrad bekannt sein. Beträgt die Erniedrigung z. B. $0,1^{\circ}$, so müssen sowohl der Gradwert wie die Konzentration der Lösung auf etwa $0,1\%$ genau bekannt sein.

Die Siedemethode. Ein zweites Verfahren der Molargeichtsbestimmung beruht auf dem Satze, daß der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch die Auflösung anderer Stoffe pro-

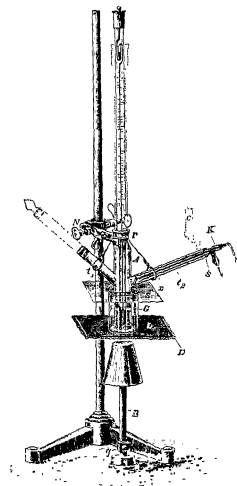


Fig. 257.

portional dem Gehalt und für molare Mengen verschiedener Stoffe um gleiche Beträge herabgesetzt wird.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche Dampfdruckbestimmungen nach der statischen Methode insbesondere bei Lösungen haben, ist bisher

¹⁾ Proc.-Roy. Soc. 83, 459 (1910).

kein handliches und zuverlässiges Verfahren auf statischer Grundlage ausgebildet worden. Dagegen verdanken wir Beckmann¹⁾ ein auf der Messung der Siedepunktserhöhung begründetes dynamisches Verfahren.

Die beiden neueren Formen des Beckmannschen Siedeapparates unterscheiden sich wesentlich nur durch die Art des Warmeschutzes gegen die Temperatur der Umgebung. Im übrigen können sämtliche Vorrichtungen, die weiter unten besprochen werden sollen, bei beiden Apparaten benutzt werden.

1. Der Apparat mit Luftmantel (Fig 257) dient vorzugsweise für nicht allzu hoch siedende Flüssigkeiten (bis etwa 80°).

Das Siedegefäß *A* hat die Gestalt eines Probierrohrs mit einem oder zwei seitlichen Stutzen. Der Luftmantel besteht aus einem resp. zwei konzentrischen beiderseits offenen Glaszylindern (*G*), die auf der Asbestplattenplatte *L* stehen und oben durch die Glimmer- oder Asbestplatte *S* geschlossen sind. Die Öffnung der unteren Asbestplatte *L* ist durch ein Drahtnetz *D* geschützt, um den unteren Teil des Siedegefäßes der direkten Einwirkung der Flamme zu entziehen. Um Luftströmungen zu vermeiden, ist es gut, die Asbestplatten *S* und *L* angefeuchtet gegen die Glaszylinder aufzudrücken, damit sich ringförmige Nuten in den Platten bilden. Denselben Zweck erreichen aufgeklebte Ringe aus Asbestpappe. Es ist gut, die Durchtrittsstelle des Siedegefäßes durch die Platten *L* und *S* mit Asbestwolle oder durch einen auf das Siedegefäß aufgewickelten Streifen Asbestpapier zu dichten.

2. Der Beckmannsche Apparat mit Dampfmantel aus Porzellan ist in Fig. 258 abgebildet. Der Mantel wird mit einer einige Zentimeter

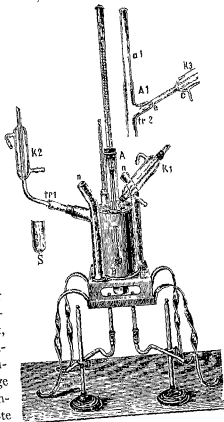


Fig. 258.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 593; 8, 223; 15, 661; 18, 492; 21, 245; 40, 129 (1902) und folgende Bände bis 79, 865 (1917). (Nachtrag.)

hohen Schicht des Lösungsmittels, außerdem einigen Granaten oder Specksteinstückchen zur Erleichterung des Siedens beschickt. Er sitzt auf einem Heizkasten *C* aus Asbestpappe, welcher mit mehreren Asbest-

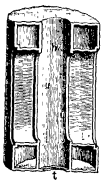


Fig. 259.

ringen und Drahtnetzen versehen ist, welche nach Bedarf die Wärme mehr dem Siedegefaß *A* oder mehr dem Siedemantel zuzuführen gestatten. Um aufsteigende Luftströmungen längs des Siedegefaßes zu verhindern, wird das Siedegefaß mit einem Streifen Asbestpapier umwickelt, so daß es mit Reibung in den Hohlraum des Siedemantels paßt. Um das Sieden kontrollieren zu können, sind die

Mantel von horizontalen Rohren durchsetzt, welche mit aufgekitteten Glimmerplättchen versehen sind (Fig 259). An

Stelle der Porzellanmantel sind vielfach die billigeren und durchsichtigeren, aber zerbrechlicheren Glasmäntel im Gebrauch.

3. An dieser Stelle sei auch der Siedeapparat mit elektrischer Heizung erwähnt (Bigelow). Als Wärmeschutz dient ein Wattemantel oder besser ein Weinhold-Dewarsches Vakuumgefäß. In Fig. 260 ist *a* der Vakuummantel, *b* das Siedegefaß, *c* der Heizdraht aus Platin, *d* Watte oder Asbestwolle, welche das Entstehen von Luftströmungen verhindert. Beckmann hat später die Heizspirale auf Glas in den Gefäßboden eingeschmolzen¹⁾. Wendet man Wechselstrom hoher Frequenz an, so kann man auch mit Elektrolytlösungen arbeiten²⁾. Vgl. auch Knecht und Bates³⁾.

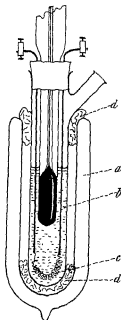


Fig 260.

Die Behandlung des Thermometers ist ganz dieselbe wie beim Gefrierverfahren, nur ist zu berücksichtigen, daß man ein paar Grade Spielraum nach oben haben muß. Das überschüssige Quecksilber wird daher bei einer Temperatur abgeschleudert, die 5°–6° über dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels liegt

Die wesentlichste Bedingung bei der Ausführung der Versuche liegt im richtigen Sieden. Beckmanns Verdienst um die Siedemethode

¹⁾ Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 187 (1908).

²⁾ Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 177 (1912)

³⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 1189 (1912).

besteht wesentlich darin, daß er durch bewußte Anwendung von Siederleichtern und Füllmaterial Siedepunkte auch bei eingetauchtem Thermometer zu bestimmen lehrte. Das Wichtigste hierüber ist bereits S. 246 gesagt. In den älteren Apparaten benutzte Beckmann als Siederleichter einen am Boden des Siedegefäßes eingeschmolzenen dicken Platindraht (Fig. 258, S), dessen Einschmelzstelle man von außen zweckmäßig durch ein aufgeklebtes Stückchen Asbestpapier schützt¹⁾. Als Füllmaterial dient dann eine etwa 4–5 cm hohe Schicht gereinigter Tariergranaten. Neuerdings werden sowohl als Siederleichter wie als Füllmaterial, falls die Lösung das verträgt, Granaten und Glasperlen oder auch die S. 251 besprochenen Platintetraeder benutzt, von denen im allgemeinen etwa 20–30 Stück genügen, um die Überhitzung aufzuheben. Das Siedegefäß kann dann entsprechend kürzer sein. Den elektrischen Siederleichter (s. o.) wird man im allgemeinen nicht anzuwenden brauchen, doch kann er unter besonderen Bedingungen, z. B. bei Versuchen unter stark verminderter oder variablem Druck, ferner bei Dauerversuchen, gute Dienste leisten. Das Sieden muß kontinuierlich, kräftig, fast stur-

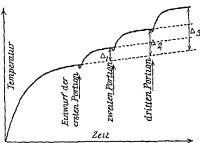


Fig. 261.

misch sein, weil sonst infolge mangelhafter Rührung die Temperatur nicht genügend definiert ist. Das Füllmaterial darf die Thermometerkugel nicht berühren. Man reguliert die Flammenhöhe sowie die Menge des Füllmaterials so lange, bis eine kleine Änderung der Flammenhöhe sowie eine Zugabe von Füllmaterial keine merkliche Änderung des Siedepunkts bewirkt²⁾.

Eine wesentliche Bedingung für die Konstanz der Thermometereinstellung ist die Reinheit des Lösungsmittels. Wasserhaltiger Äther zeigt z. B. einen langsam steigenden Siedepunkt, da der stationäre Zustand, welcher einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Äther zu Wasser in Dampf und Flüssigkeit entspricht, sich nur langsam herstellt. Durch rasches Arbeiten, eventuell unter Berücksichtigung des dauernden Temperaturanstieges, kann man auch bei verunreinigten oder sich allmählich zersetzenden Lösungsmitteln brauchbare Resultate erhalten³⁾. Das Diagramm eines derartigen Versuches hat die Gestalt Fig. 261.

¹⁾ Bei häufigem Gebrauch ist es zweckmäßig, die Einschmelzstelle auch von innen durch etwas Glas- oder Asbestwolle vor Ritzen durch Füllmaterial zu schützen.

²⁾ Vgl. Beckmann, Zetschr. f. physik. Chem. 21, 248 (1896).

³⁾ Vgl. Beckmann, Zetschr. f. physik. Chem. 21, 251.

Beim reinen Lösungsmittel ist die Temperatureinstellung in etwa zehn Minuten, nach jedesmaligem Einwerfen der Substanz in etwa fünf Minuten erfolgt. Beim Ablesen begnüge man sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,005°, was bei einer Siedepunktserhöhung von 0,2° immer noch weniger als der durchschnittliche Fehler einer gewöhnlichen Molar-gewichtsbestimmung (3–6 %) ist. Bei sehr genauen Messungen müssen alle aus dem Schutzmantel herausragenden Teile des Siedegefäßes sorgfältig gegen Luftzug geschützt sein. Daß die Heizflammen stets gegen Luftzug geschützt werden müssen, ist selbstverständlich.

Die Konstanz der Thermometereinstellung hängt besonders bei kleinen Flüssigkeitsmengen sehr wesentlich vom Kühler¹⁾ ab. Bei ge-

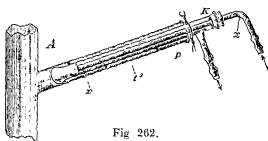


Fig. 262.

wöhnlichen Liebigkühlern tropft die kondensierte Flüssigkeit ab und ein empfindliches Thermometer schwankt dann in demselben Takt, wie die kalten Tropfen in die Flüssigkeit gelangen. Dadurch, daß man einen

passend geformten inneren Kühler (Fig. 262) anwendet, kann das periodische Abfließen in ein stetiges verwandelt werden. Der innere Kühler ist zu diesem Zweck an seinem unteren Ende abgeflacht und mit einigen Führungswarzen versehen und wird so befestigt resp. eingehängt, daß sein unteres Ende die Innenwand des Rohres berührt. Das Einführen der Substanz erfolgt in diesem Fall entweder bei herausgenommenem Kühler oder besser durch einen besonderen Stutzen, während bei gewöhnlichen Kühlern das Einführen des Stoffes durch das Kühlerrohr erfolgt²⁾.

Über die Art und Weise des Hineinbringens der Substanz gilt mutatis mutandis das S. 328 Gesagte, nur ist zu erwähnen, daß man die Flüssigkeitspipetten zweckmäßig mit einem längeren Schnabel versieht (Fig. 263), damit sie durch den Kühler hindurch reichen. Beim Siedeverfahren ist es häufig bequem, feste Stoffe in Gestalt von Pastillen hineinzubringen. Die Benutzung der Pastillenpresse (Fig. 264) ist aus der

¹⁾ Bei Lösungsmitteln, die bei Zimmertemperatur fest sind, z. B. Naphthalin, muß der Kühler mit Wasser von einer Temperatur betatigt werden, welche über dem Schmelzpunkt liegt.

²⁾ Andere Verbesserungen dieser Art bei Smits, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 387 (1901).

Figur ohne weiteres verständlich. Die erste resp. die ersten Pastillen werden verworfen, da sie meist verunreinigt sind. Das Instrument ist stets sofort nach Gebrauch zu reinigen, zerlegt im Exsikkator aufzubewahren und beim Gebrauch nicht zu stark zu beanspruchen, weil der Stempel dadurch verbogen werden kann.

Als Verschlüsse können in den meisten Fällen gut getrocknete Korkstopfen dienen, die man zur Sicherheit mit dem betreffenden Lösungsmittel vorher extrahieren kann. Auch Gummistopfen können verwendet werden, wenn man die Flüssigkeitsdämpfe nicht bis zum Stopfen gelangen läßt. Dies kann u. a. durch Verlängern der Rohre (vgl. S. 252,

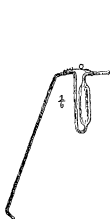


Fig. 263

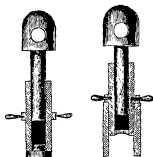
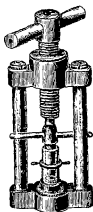


Fig. 264.

die punktierten Linien) erreicht werden, ferner durch die S. 252 beschriebenen Einrichtungen.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach einer Formel, die der für die Gefrierpunktserniedrigung völlig analog ist: ist Δ die Siedepunkterhöhung, s die Menge der Substanz, L die des Lösungsmittels und M das gesuchte Molargewicht der Substanz, so ist

$$M = E \frac{s}{\Delta L}.$$

Die Konstante E hat folgende Werte¹⁾:

		Siedepunkt
Äthyläther	2,10	35° C
Benzol	2,70	80
Chloroform	3,9	61

¹⁾ Weitere Angaben bei Roth-Scheel, Tabellen. 5. Aufl. 1923.

		Siedepunkt
Schwefelkohlenstoff	2,40	46° C
Essigsäure	3,00	118
Äthylalkohol	1,17	78
Äthylazetat	2,70	75
Azeton	1,70	56
Wasser	0,519	100
Äthylenbromid	6,43	132
Anilin	3,22	182
Phenol	3,04	132
Nitrobenzol	5,02	207

Die Werte ändern sich etwas mit dem Druck, sie gelten für mittleren Barometerstand.

Störend können Änderungen des Barometerstandes während eines Versuches sein (vgl. S. 253). Bezeichnet man mit B den mittleren Barometerstand, mit dB die Zunahme des Barometerstandes bei der Siedepunktsbestimmung der Lösung, verglichen mit dem Barometerstande bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels, mit m das Molekulargewicht des Lösungsmittels in Dampfform, so lautet die korrigierte Formel

$$M = E \cdot \frac{s}{L \left(1 - 1000 \frac{dB}{B} \cdot \frac{E}{m} \right)}.$$

Man macht sich von dem Einfluß der Barometerschwankungen frei, wenn man während des ganzen Versuchs in einem zweiten Apparat reines Lösungsmittel sieden läßt¹⁾.

Eine fernere Korrektur ist an L anzubringen: Die Lösung im Siedegefäß ist konzentrierter als nach der Wägung sich ergibt, da ein Teil des Lösungsmittels während des Siedens teils als Dampf, teils als herabrieselnde Flüssigkeit im Kühler enthalten ist. Hierfür ist eine Korrektur von rund 0,2 g, bei Wasser 0,35 g von dem Gewicht des Lösungsmittels in Abrechnung zu bringen. Zur Kontrolle tut man gut, nach beendetem Versuch die Lösung zurückzuwägen, um etwaige größere Verluste durch Verdampfen feststellen zu können.

Bei Anwendung eines Manostaten (vgl. S. 253) kann man auch unter anderem als atmosphärischem Drucke messen. Näheres enthalten die dort zitierten Abhandlungen von Drucker, Beckmann u. a. Die

¹⁾ Vgl. Smits, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 387 (1901); auch R. Meyer u. Desamari, Ber. d. Chem. Ges. 42, 2809 (1909), Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 734 (1912).

Konstanten E können aus Dampfdruckkurven oder gemessenen Verdampfungswärmen berechnet oder auch empirisch ermittelt werden. Man wird Gebrauch von diesen Einrichtungen machen, wenn der gelöste Stoff die normale Siedetemperatur des Lösungsmittels nicht verträgt.

Die gesamte Molarkonzentration der Lösung sowie der osmotische Druck lassen sich durch Formeln berechnen, welche den auf S. 334 mitgeteilten ganz analog sind.

Ebullioskopie mit kleinen Mengen. Für den Fall, daß nur sehr wenig von der zu losenden Substanz zur Verfügung steht, hat Pregl¹⁾ den Beckmannschen Apparat in kleiner Form konstruiert, welche nur 1,5 cm³ Lösung braucht.

Lösungsmittelgemenge. Auch für gemengte flüchtige Lösungsmittel kann die Siedemethode unter Umständen verwendet werden.

Die Konstante E hängt dann natürlich vom Mischungsverhältnis ab und nimmt, wenn beide Lösungsmittel normale Dämpfe geben und die Mischungswärme Null ist, den durch die lineare Mischungsregel bestimmten Wert

$$E = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 q + E_2 (1-q)}$$

an, wo E_1 und E_2 die bei der gleichen Temperatur den Komponenten zukommenden Konstanten und q den Gewichtsbruch des Bestandteils 1 der Mischung bedeuten. Man kann dies auch so ausdrücken

$$E = \frac{RT^2}{w}$$

wo w durch die einzelnen Verdampfungswärmen nach

$$w = q \cdot w_1 + (1-q) w_2$$

bestimmt ist²⁾ Abgesehen von den erwähnten Vorbehalten ist noch nötig, daß der gelöste Stoff das Partialdruckverhältnis nicht ändert³⁾.

Lösungen flüchtiger Stoffe. Die Formeln für Siedepunkterhöhungen auf S. 345 setzen voraus, daß der gelöste Stoff nicht flüchtig ist. Hat er aber einen merklichen Dampfdruck, so ist die Berechnung analog wie beim Mitausfrieren in fester Lösung (S. 336) anders zu führen. Es tritt dann⁴⁾ an Stelle des Totaldruckes (gewöhnlich Atmosphärendruck) der

¹⁾ Beschreibung in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, Heft 4.

²⁾ Nernst-Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 1 (1893); betr. der Verdampfungswärmen der Gemische Tyrer, Journ. Chem. Soc. 101, 1104 (1912)

³⁾ Vgl. Drucker u. Weißbach, Zeitschr. f. physik. Chem. (1925).

⁴⁾ Theoretische Behandlung solcher Fälle zuerst bei Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 110 (1891). Spätere Literatur zitiert in der allgemeinen Erörterung von Beckmann u. Liesche, ebenda 98, 438 (1921)

Partialdruck des Lösungsmittels, welcher durch besondere Versuche ermittelt werden muß, und an Stelle der Konzentration des gelösten Stoffes die um den durch die Dampfbildung verbrauchte Menge verminderte Konzentration. Beide Werte erhält man durch Ermittlung der Zusammensetzung des Dampfes (vgl. darüber Kapitel „Löslichkeit“).

Abweichungen von der Proportionalität zwischen Siedepunktserhöhung und Konzentration weisen auch hier darauf hin, daß dem gelösten Stoff in der Lösung ein anderes Molargewicht zukommt als im Dampf¹⁾.

Bestimmung der Siedepunktserhöhung durch die Dampfstrommethode.

Wenn man in eine Lösung den Dampf ihres Lösungsmittels einleitet, so kondensiert er sich darin so lange, bis sie die eigene Siedetemperatur erreicht hat, weil dann ihr eigener Dampfdruck dem des um die Siedepunktserhöhung niedriger siedenden reinen Lösungsmittels gleich ist. Weiteres Ein- und Durchleiten des Dampfes ändert dann die Temperatur nicht mehr. Auf diesem Prinzip beruht das von Sakurai²⁾ angegebene, von Landsberger³⁾ und Beckmann⁴⁾ und anderen weiter ausgebildete Verfahren, welches wir hier nach Beckmanns Angaben beschreiben.

Das Siedegefäß besteht aus zwei Hauptteilen, einem unteren, welches das Lösungsmittel (etwa 20 cm³) enthält, und einem oberen für die Lösung. Das untere Gefäß hat einen Seitenansatz für die Luftkapillare für Siederleichterung, welche zugleich als Sicherheitsrohr dient. Von hier geht der Dampf durch ein Rohr in das obere Gefäß, aus diesem austretender Dampf wird im Kühlerrohr kondensiert und läuft von da durch einen Heber in das untere Gefäß zurück. Das obere Gefäß ist zylindrisch und hat eine Volumteilung, welche die durch Kondensation verursachte Konzentrationsänderung abzulesen erlaubt. Diese muß natürlich in Rechnung gestellt werden.

Zu Beginn des Versuches braucht das obere Gefäß nicht mit Lösungsmittel beschickt zu sein, man kann so viel hineindestillieren lassen, wie nötig ist (indem man sie durch Drehen des Kühlereinsatzes direkt hineinfließen macht). Die Untersuchungssubstanz wird nach Abstellen

¹⁾ Vgl. Nernst, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 8, 16 (1891); Beckmann, *dasselbst* 17, 110 (1893); 58, 543 (1907) und später.

²⁾ *Journ. Chem. Soc.* 61, 994 (1892).

³⁾ *Ber. Chem. Ges.* 31, 458 (1898).

⁴⁾ *Zeitschr. f. physik. Chem.* 40, 144 (1902); 44, 161 (1903); 53, 137 (1905); 63, 210 (1908). Dort auch Zitate anderer Autoren. Ferner Rosanoff, Lamb u. Breithut, *ebenda* 66, 340 (1909).

der Heizung durch den Seitentubus eingebracht. Das Siederohr ist lang genug, um mehrere Verdünnungen mit verschiedenen Lösungsmittelmengen herzustellen, ohne daß neue Substanz eingebracht wird; man beginnt also hier mit der höchsten Konzentration. Es ist aber dazu nötig, die Siedeerhöhung auf den gleichen Flüssigkeitsstand des reinen Lösungsmittels zu beziehen, weil die feinen Thermometer je nach der Füllhöhe einen anderen Stand anzeigen. Um diesen für jedes Thermometer verschiedenen Effekt zu ermitteln, ist stets für jedes Lösungsmittel erst der Stand des Nullpunktes bei unveränderter Siedetemperatur, aber verschiedener Füllhöhe zu ermitteln; aus der so gefundenen Korrektionskala findet man dann durch Interpolation den Wert für die jeweilig untersuchte Lösung. (Die Dichtedifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel bleibt hierbei außer Betracht, kann aber bei großem Konzentrationsintervall doch zur Geltung kommen.) Um die Konzentrationen zu bestimmen, eicht man vor dem Versuche die Höhenskala durch Volumbestimmung bei eingesetztem Thermometer mittels Einfüllen gemessener Flüssigkeitsvolumina.

Die Anordnung gewährt ungefähr die gleiche Genauigkeit wie die oben beschriebene¹⁾

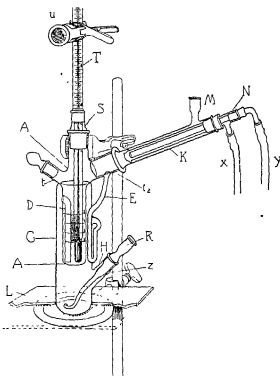


Fig. 265.

¹⁾ Die ältere Anordnung von Landsberger kann mit den gebräuchlichen Apparaten der Laboratoriumsdestillation zusammengestellt werden, sie verlangt aber wesentlich mehr Lösungsmittel. Vgl. dazu auch Sieverts in Staehlers Handb. der Arbeitsmethoden. Bd. III.

Neuerdings hat Menzies¹⁾ einige andere Arbeitsweisen beschrieben, die nach weiterer Ausbildung wohl praktische Bedeutung gewinnen können.

Methode der Dampfdruckerniedrigung. Das statische Verfahren ist in neuerer Zeit von Barger²⁾ und von Rast³⁾ so weit ausgebildet worden, daß es, wenn auch mit einigem Zeitaufwande, dafür aber unter Verwendung sehr geringer Stoffmengen, brauchbare Resultate liefert. Man bringt die zu untersuchende Lösung in ein ganz dünnes Kapillarrohr und von ihr durch eine kurze Luftsäule getrennt eine zweite Säule einer Vergleichslösung passender Konzentration im gleichen Lösungsmittel, und stellt dann fest, nach welcher Richtung ein Transport des Lösungsmittels erfolgt. Durch Auswechseln der Vergleichslösung findet man diejenige Konzentration, welche mit der unbekannten gleichen Dampfdruck hat, woraus sich molare Konzentration und nach S 315 Molargewicht sofort ergeben. Nach Rast nimmt man aus Glasrohr dünn ausgezogene Röhrchen von 0,5 mm Durchmesser, laßt von einer Seite her durch Eintauchen die Lösung, dann eine kleine Luftblase (etwa 3 mm) und dann die Vergleichslösung eintreten und schmilzt nach Ausziehen in der Sparflamme beiderseits derart ab, daß die beiden Säulen sich nicht freiwillig verschieben können. Hierauf befestigt man sie auf einer mit einer Marke versehenen Glasplatte, legt sie in eine lange flache Schale — Glasplatte mit aufgekitteten Stäben — und bedeckt sie mit Wasser. Unter einem Mikroskop mit Okularteilung wird dann beobachtet, welche Säule wächst: diese hat die höhere Konzentration. In einem zweiten Röhrchen vergleicht man dann mit einer anderen Konzentration und fährt damit fort, bis die Vergleichslösungen von höherer und tieferer Konzentration einander hinreichend nahekommen. Die Versuchsdauer hängt vom Dampfdrucke des Lösungsmittels ab und beträgt einige Stunden bis mehrere Tage. Steht die Wahl frei, so nimmt man leichtflüchtige Lösungsmittel — Petroläther, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff. Zweckmäßig ist es, die Vergleichslösungen mit einem farbigen Stoffe, z. B. Azobenzol, herzustellen,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 231 (1912); Journ. Am. Chem. Soc. 32, 1615 (1910); 43, 2314 (1921).

²⁾ Ber. d. Chem. Ges. 37, 1754 (1904); Journ. Chem. Soc. 85, 286 (1904); 87, 1042, 1750 (1905).

³⁾ Ber. Chem. Ges. 54, 1979 (1921). Es ist noch nicht sicher festgestellt, ob der Ausgleich durch Destillation oder etwa durch Diffusion längs der Wandschicht erfolgt, für die Anwendung der Methode hat dies keine Bedeutung, vgl. auch Ssodikow u. Michailow, ref. C. Bl. 1924, II, 1960, sowie die ausführliche Darstellung von Rast im „Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden“, Abt. III, Teil A, Heft 4.

um Irrtümer zu vermeiden. Hat man oft solche Bestimmungen zu machen, so hält man eine Skala von Vergleichslösungen vorrätig.

Das statische Verfahren mit Manometer konnte auch für gewöhnliche Temperaturen neuerdings genügend empfindlich gemacht werden¹⁾, ist jedoch immer noch recht umständlich, da die Apparate luftleer gemacht werden müssen²⁾.

Das dynamische Verfahren kann in zweierlei Gestalt ausgeführt werden: entweder man verbindet den Beckmannschen oder einen ähnlichen Siedeapparat mit Pumpe, Windkessel und Manometer und mißt den Druckunterschied, welcher erforderlich ist, damit Lösung und Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur siedend³⁾, oder man benutzt die Methode der Mitführung (vgl. S. 284).

Dieses Verfahren ist von J. Walker⁴⁾ für wässrige, später von Will und Bredig⁵⁾ für alkoholische Lösungen ausgearbeitet worden. Es beruht auf der Tatsache, daß die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einem indifferenten Gase proportional ihrem Dampfdruck ist.

Man läßt einen Strom eines indifferenten Gases nacheinander durch zwei Kaliapparate (Fig. 210, S. 284) mit der zu untersuchenden Lösung und darauf durch zwei ebensolche Kaliapparate mit dem reinen Lösungsmittel treten. Das Gas sättigt sich zuerst auf den Dampfdruck der Lösung und nimmt aus dem Lösungsmittel dann den zur vollständigen Sättigung fehlenden Anteil Dampf auf.

Bei Lösungsmitteln mit großem Molargewicht tritt Sättigung nur relativ langsam ein; man wird dann ein möglichst leichtes Gas (Wasserstoff, Knallgas, gereinigtes Leuchtgas) möglichst langsam durchleiten müssen und mehrere Absorptionsapparate mit Lösung und Lösungsmittel hintereinander anwenden. Die fast vollständige Gewichtskonstanz des letzten Apparates mit Lösungsmittel resp. Lösung ist ein wertvolles

¹⁾ Frazer u. Lovelace und andere, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **89**, 155 (1914); *Journ. Am. Chem. Soc.* **36**, 2439 (1914); **38**, 315 (1916); **42**, 1793 (1920); **43**, 102 (1921), **45**, 2930 (1923). Vgl. ältere Untersuchungen von A. Smits, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **39**, 404 (1902). Weitere Literatur bei Jüttner, ebenda **38**, 76 (1901).

²⁾ Über die Fehlerwirkung der adsorbierten Luft vgl. Menzies, *Journ. Am. Chem. Soc.* **42**, 1951 (1920) (sowie S. 207).

³⁾ Vgl. Noyes u. Abbott, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **23**, 63 (1897), Goodwin u. Burgers, ebenda **28**, 99 (1899), Beckmann, Fuchs u. Gernhardt l. c.

⁴⁾ *Zeitschr. f. physik. Chem.* **2**, 602 (1888).

⁵⁾ *Ber. Chem. Ges.* **22**, 1084 (1889); vgl. auch Orndorff u. Carrell, *Journ. Phys. Chem.* **1**, 753 (1898); Krauskopf, ebenda **14**, 489 (1910).

Mittel, um die vollständige Sättigung kontrollieren zu können. Es ist vorteilhaft, den gesamten Dampf durch ein Absorptionsmittel zu absorbieren: wenn der Apparat dicht war, muß die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels gleich der Summe der Gewichtsabnahmen von Lösung und Lösungsmittel sein¹⁾.

Bezeichnet man mit G_L den Gewichtsverlust der Lösung, mit G_M den des reinen Lösungsmittels, ferner mit P_L und P_M die Dampfdrucke von Lösung resp. Lösungsmittel, so ist die relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = \frac{G_M}{G_M + G_L}.$$

Da der Druck und mithin das Volum des Gases, welches aus dem letzten Gefäß mit Lösung austritt, merklich verschieden sein kann vom Druck beim Verlassen des Lösungsmittels, so müssen die entsprechenden Drucke genau gemessen und in Rechnung gesetzt werden.

Hierin liegt die Hauptschwierigkeit des Verfahrens.

Die Formel hat die Gestalt

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M},$$

wo B_L der Druck des Gas- und Dampfes beim Austritt aus der Lösung, B_M beim Austritt aus dem Lösungsmittel ist. Ebenso muß die Volumzunahme durch Zutritt von Dampf bei flüchtigen Lösungsmitteln berücksichtigt werden.

Die vollständige Formel lautet:

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{\frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M}}{1 - \frac{P_M}{B_M} \cdot \frac{G_M}{G_M + G_L}}.$$

Der Dampfdruck des Lösungsmittels P_M tritt rechts in einem Korrektionsgliede auf und kann daher aus Tabellen entnommen werden.

Der relativen Dampfdruckerniedrigung ist der Molenbruch

$\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L.-Mittel} + \text{Mole Gelöstes}}$ und bei verdünnten Lösungen das Verhältnis $\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L.-Mittel}}$ proportional, woraus sich alle übrigen Größen ergeben. (Nachtrag.)

¹⁾ Zu vermeiden ist Anwesenheit von adsorbierenden Oberflächen – wie Filter aus Glaswolle oder Asbest – zwischen den Gefäßen (vgl. Menzies, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 978 [1920], wo auch Literaturzitate zu finden sind).

Da die relative Dampfdruckverminderung von der Temperatur in ziemlich weitem Umfange unabhängig ist, so braucht man nicht wählend der ganzen über 6—12 Stunden sich erstreckenden Versuchsdauer die Temperatur unveränderlich zu erhalten. Wohl aber müssen die Apparate zu jeder Zeit untereinander gleiche Temperatur haben. Man hat daher Sorge zu tragen, daß die Apparate keinen plötzlichen und einseitigen Temperatureinflüssen ausgesetzt werden, und umgibt sie zu diesem Zwecke mit Schutzwänden von schlechten Wärmeleitern oder setzt sie auch vollständig in ein großes Wasserbad.

Dreizehntes Kapitel

Kalorimetrische Arbeiten

Allgemeines. Die bei chemischen oder physikalischen Vorgängen auftretenden oder verschwindenden Warmemengen ergeben sich meist als Produkt der Temperaturänderung, welche der messende Apparat, das Kalorimeter, erfährt, und der Wärmekapazität desselben, und die Genauigkeit des Ergebnisses ist von der Genauigkeit jeder dieser beiden Größen in gleicher Weise abhängig. Es nützt daher nichts, wie es oft geschehen ist, die Temperaturänderung mit großer Genauigkeit zu messen, wenn die Wärmekapazität schlecht bekannt ist, und umgekehrt.

Prinzipiell sind verschiedene Meßverfahren möglich; man kann bei bekannter Kapazität C die Temperaturänderung Δt bestimmen oder auch den Wärmeeffekt meßbar so kompensieren, daß die Temperatur konstant bleibt. Es gibt auch Fälle, wo der Wärmeeffekt keine Temperaturänderung bewirkt (Schmelzwärme, Verdampfungswärme), dann verändern sich andere Größen, z. B. das Volumen des Objektes, und die Wärmemenge kann an diesen Veränderungen gemessen werden. Umgekehrt lassen sich natürlich darauf Kalorimeterkonstruktionen begründen (siehe Eiskalorimeter).

Über die Messung der Temperatur ist das vierte Kapitel nachzusehen. Für kalorimetrische Zwecke erweisen sich Quecksilberthermometer als geeignet, bei welchen ein Grad in 100 Teile geteilt ist.

Sehr bequem für kalorimetrische Zwecke sind die Beckmannschen Thermometer (mit variabler Quecksilberfüllung), über deren Behandlung im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen Näheres mitgeteilt worden ist.

Die Untersuchung kalorimetrischer Thermometer hat bezüglich des Kalibers und des Gradwertes zu erfolgen. Dies wird am besten durch Vergleich mit einem geprüften Normalthermometer ausgeführt, wobei man darauf achtet, daß ein möglichst großer Teil der Skala untersucht wird.

Da die vorbeschriebenen Thermometer nur für die Messung von Temperaturänderungen, nicht für die Bestimmung absoluter Temperaturhöhen dienen, so ist die Anbringung eines Eispunktes (mit Hilfe einer kleinen Erweiterung der Kapillare), der sich vielfach auf kalorimetrischen Thermometern vorfindet, überflüssig und kann fortbleiben.

Anklopfen vor der Ablesung, um kapillare Widerstände zu überwinden, und womöglich Ablesen bei ansteigender Temperatur sind auch hier wichtige Bedingungen zur Erlangung genauer Ergebnisse. Bei Thermometern mit sehr enger Kapillare wird am besten das Thermometer während des ganzen Versuches dauernd von der Seite her erschüttert, wozu man sich u. a. eines elektromagnetisch betriebenen Hammers bedienen kann.

Am geeignetsten für kalorimetrische Zwecke sind Widerstandsthermometer und thermoelektrische Elemente. Die Platinwiderstandsthermometer ermöglichen eine sehr große Genauigkeit der Temperaturmessung und geben bei geeigneter Wicklung des Widerstandsdrahtes besser die mittlere Temperatur des Kalorimeters an als die Quecksilberthermometer; auch sind sie wegen Vermeidung der Fadenkorrektur, Trägheit und des Klopfwerks vorzuziehen¹⁾.

Genauigkeit kalorimetrischer Messungen. Wegen der Schwierigkeit, den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung in Rechnung zu bringen, ferner wegen der Unsicherheit in der Kenntnis der Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Inhalt, endlich wegen der den Quecksilberthermometern anhaftenden Fehlerquellen ist der Fehler einer kalorimetrischen Bestimmung nur schwer kleiner als 1‰ zu machen und kann bei Nichtberücksichtigung dieser Einflüsse 1% und mehr betragen²⁾.

Kalorimeter. Die Schwierigkeit der Beschaffung großer Mengen der zu kalorimetrischen Versuchen erforderlichen reinen Stoffe legt die Benutzung kleiner Mengen und dementsprechend kleiner Kalorimeter nahe, doch muß betont werden, daß in der Anwendung zu kleiner Kalorimeter eine der wesentlichsten Fehlerquellen älterer Arbeiten liegt. Nach

¹⁾ W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, *Zeitschr. f. Instrum.* 26, 241 (1906); 27, 117 (1907).

²⁾ Näheres über Genauigkeit im allgemeinen und bei verschiedenen Einzelfällen, sowie über die Korrekturen in den Untersuchungen von White in den Berichten des Geophysical Laboratory.

den speziell dahin gerichteten Untersuchungen Berthelots ist es nicht praktisch, unter $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt des Kalorimeters herunterzugehen; bei kleineren ist die Abhängigkeit ihres Wärmezustandes von der Umgebung so groß, daß eine sichere Berechnung der Korrektur für die Strahlung in vielen Fällen nicht mehr gut möglich ist.

Je nach ihrer Anwendung ist das Material der Kalorimeter sehr verschieden. Das beste von allen ist Platin wegen seiner Unveränderlichkeit und geringen Wärmekapazität. Für sehr viele Zwecke reicht man mit dem billigeren Nickel aus, welches ohne weiteres sich anwenden läßt, wenn es mit Wasser, neutralen oder alkalischen Lösungen in Berührung kommt. Ziemlich weit gelangt man mit Kalorimetern aus Silber, welches man an den Stellen, welche mit Flüssigkeit in Berührung kommen, vergolden kann. Die im übrigen recht brauchbaren Glaskalorimeter (Bechergläser) sind — bei der erwünschten geringen Wandstärke — für viele Zwecke zu zerbrechlich und leiden ferner an dem Übelstand, daß wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases die Temperatur des von Flüssigkeit nicht benetzten Randes besonders unsicher bekannt ist. Durch Abschneiden des umgebogenen Randes kann diese Fehlerquelle verringert werden. Bei Dewargefäßen kommt sie sehr deutlich zur Geltung.

Die Form der Kalorimeter ist ziemlich ausnahmslos eine zylindrische von kreisförmigem, gelegentlich elliptischem Querschnitt. Es ist unter allen Umständen ratsam, das Kalorimeter mit einem Deckel aus passendem Material zu versehen, um die Verdampfung des wässrigen Inhaltes, welche eine bedeutende Ursache für Temperaturänderungen ist, nach Möglichkeit einzuschränken; aus demselben Grunde empfiehlt es sich, die Zylinder mehr hoch als breit zu machen, doch darf man darin mit Rücksicht auf den Wärmeaustausch auch nicht zu weit gehen.

Ein sehr wichtiger Bestandteil jedes Kalorimeters ist der Rührer, welcher die Aufgabe hat, eine beständige Vermischung des Inhaltes und dadurch eine möglichst vollkommene Ausgleichung der Temperatur in jedem Augenblicke zu bewerkstelligen. Je nach dem allgemeinen Aufbau hat der Rührer verschiedene Formen.

Bei kurz dauernden Versuchen und Messungen von mittlerer Genauigkeit genügt es meist, den Kalorimeterinhalt mit dem Thermometer vor jeder Ablesung durchzurühren; das Thermometer wird freibeweglich so aufgehängt, daß die Kugel um ein geringes über dem Boden des Gefäßes schwebt. Bei genauen Versuchen muß man sich eines besonderen Rührers bedienen; im allgemeinen wird durch einen aufundabgehenden Rührer eine vollkommenere Durchmischung erzielt als durch einen rotierenden, jedoch ist bei diesem die Verdampfungsgefahr geringer.

Von letzteren scheint der Fig. 266 abgebildete recht bequem und brauchbar zu sein, besonders wenn die Rotationsachse einen Winkel mit der Vertikalen bildet, da dann das Entstehen von nur horizontalen Strömen vermieden wird¹⁾.

Von den verschiedenen Formen der aufundabgehenden Rührer ist die einfachste die einer Platte, welche den Querschnitt des Kalorimeters nahezu ausfüllt und mit den erforderlichen Öffnungen zum Durchlassen des Thermometergefäßes und etwaiger anderer, in das Innere reichender Apparate versehen ist. Bedeutend vollkommener wird die Ruhrwirkung, wenn man mehrere Platten übereinander anbringt, in denen außer den Durchlässen noch kleine Löcher angebracht sind.

Von Berthelot ist ein schraubenförmiger Rührer angegeben worden, welcher sehr gelobt wird; er ist allerdings in der Herstellung schwieriger und daher teurer²⁾.

Der Betrieb des Rührwerkes geschieht nur bei einzelnen Versuchen mit der Hand; bei einigermaßen fortgesetzter Arbeit ist ein mechanischer Antrieb durchaus wünschenswert.

Für diesen Zweck können starke Uhrwerke, kleine elektromagnetische Motoren, Turbinen u. dgl. dienen (vgl. S. 127), von denen man durch eine Schnur ohne Ende die Drehung auf eine Stufenscheibe überträgt; durch entsprechende Wahl der Scheibendurchmesser kann man bei gegebener Geschwindigkeit des Motors leicht das erforderliche Tempo hervorbringen. Um die Hubhöhe eines auf- und abgehenden Rührers zu regeln, dient eine verstellbare Kurbel, die sich auf sehr verschiedene Weise herstellen läßt. Einfach und bequem ist es, an der Schnurscheibe eine Schiene anzubringen (Fig. 266), welche um *a* drehbar und mittels einer Schraubenmutter festklemmbar ist, während bei *b* der Stift der Kurbel sich befindet. Je nach der Lage, welche man der Schiene erteilt, kann man ihre Hubhöhe von Null bis zu ihrer doppelten Länge verändern (Hubhöhe = $2 \cdot cb$).

Die Übertragung der Kurbelbewegung auf den Rührer erfolgt mittels Schnur und Rollen, wobei man durch ein Gegengewicht das Gewicht

¹⁾ Vgl. auch Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 627 (1898).

²⁾ Über dessen Behandlung sowie über mancherlei praktische Winke bei kalorimetrischen Messungen siehe das (bis auf den theoretischen Teil) sehr empfehlenswerte Büchlein von Berthelot: „Praktische Anleitung zur Ausführung thermo-chemischer Messungen“, deutsch von Siebert. Leipzig 1893. J. A. Barth. Über Prüfung der Wirksamkeit eines Rührers vgl. W. A. Roth, Zeitschr. f. phys. Chem. 110, 57 (1924).

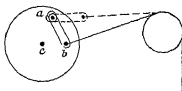


Fig. 266.

des Rührers so weit fortnimmt, als mit der erforderlichen Geschwindigkeit des Sinkens des Rührers vereinbar ist.

Bei sehr genauen Messungen muß die Rührgeschwindigkeit konstant sein (wegen der durch Reibung entwickelten Wärme). Es ist dann zweckmäßig, am Motor einen Zentrifugalregulator anzubringen, der beim Überschreiten einer gewissen Geschwindigkeit den Strom bei Elektromotoren oder die Gaszufuhr bei Heißluftmotoren usw. unterbricht¹⁾.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters. Der zweite Faktor, dessen Kenntnis zur Berechnung eines kalorimetrischen Ergebnisses notwendig ist, die Wärmekapazität des Kalorimeters²⁾, setzt sich aus der Wärmekapazität des Apparates und seines Inhaltes zusammen. Hier handelt es sich zunächst um den ersten Wert.

Die Wärmekapazität — das Produkt von Masse und spezifischer Wärme c —, resp. eine Summe solcher Produkte, falls mehrere Stoffe ihre Temperatur ändern — hängt ihrerseits von der Temperatur ab. Dies muß, falls die Temperaturänderung hinreichend groß ist, berücksichtigt werden. Ist die wahre spezifische Wärme eines Stoffes c_0 bei t_0 , und c_w bei t_1 , so pfl egt man c_w durch eine Reihenformel darzustellen

$$c_w = c_0 + \alpha (t_1 - t_0) + \beta (t_1 - t_0)^2 + \gamma (t_1 - t_0)^3 \dots$$

Da nun diese Größen meist nicht unter Konstanthaltung von t gemessen, sondern aus endlichen Temperaturänderungen $t_1 - t_0$, $t_2 - t_0$ abgeleitet zu werden pflegen, so erhält man aus der Division der gesamten Wärmezufuhr oder -abfuhr mit der Temperaturänderung nicht c_w bei t_1 oder bei t_2 , sondern einen davon etwas abweichenden Wert c_m , die mittlere spezifische Wärme zwischen t_1 und t_0 (oder t_2 und t_0). Diese steht zu c_0 bei t_1 (und entsprechend bei t_2 usw.) in der allgemeinen Beziehung

$$c_m = c_0 + \frac{\alpha}{2} (t_1 - t_0) + \frac{\beta}{3} (t_1 - t_0)^2 + \frac{\gamma}{4} (t_1 - t_0)^3 \dots$$

wo die konstanten Koeffizienten α , β , γ ... mit denen von c_w übereinstimmen. Hiernach ist die Umrechnung von c_m in c_w leicht zu bewerkstelligen.

Bei Gasen muß man außerdem die spezifische Wärme bei konstantem Volum c_v und die bei konstantem Druck c_p unterscheiden,

¹⁾ Vgl. Smale, Wied. Ann. 57, 219 (1896).

²⁾ Unter Wärmekapazität wird hier wie weiterhin das Produkt aus der spezifischen Wärme und dem Gewicht des Materials verstanden; resp. bei einem zusammengesetzten Systeme die Summe aller derartigen Produkte

ferner auch die der gesättigten Dämpfe (vgl. Lehrbücher der Thermodynamik).

Ist c die spezifische Wärme des Materials, aus welchem das Kalorimeter nebst Rührer besteht, und g das Gewicht der an der Temperaturänderung beteiligten Stücke, so beträgt die Wärmekapazität des Kalorimeters cg , welche Größe als Konstante der Wärmekapazität des Inhaltes hinzuzufügen ist. In den meisten Fällen bestehen einzelne Teile des Kalorimeters aus verschiedenem Material, so daß eine Summe von Gliedern $c_1 g_1 + c_2 g_2 + c_3 g_3 + \dots$ an Stelle des einfachen Produktes zu berechnen ist. Von den in Betracht kommenden spezifischen Warmen seien folgende für Zimmertemperatur angeführt:

Aluminium	0,214
Platin	0,0320
Quecksilber	0,0332
Silber	0,0556
Messing	0,091
Kupfer	0,0911
Neusilber, Manganin, Konstantan	0,094—0,098
Nickel	0,106
Eisen	0,105—0,109
Stahl	0,114
Gewöhnliches Glas	0,19
Thermometerglas (16 ^{III} , 59 ^{III})	0,20
Porzellan	0,26

Die Zahlen gelten für 18°; bei 100° ist die spezifische Wärme des Quecksilbers um 1 % kleiner, die der übrigen Substanzen größer, und zwar bei Nickel um 9 %, bei den übrigen Metallen und Legierungen um 2—5 %.

Am meisten Schwierigkeit macht es, die Wärmekapazität des Thermometers zu ermitteln, da man das Glas- und Quecksilbergewicht nicht einzeln ermitteln kann. Hier hilft der günstige Umstand, daß, auf gleiche Volume berechnet, die Wärmekapazität von Glas und Quecksilber praktisch gleich, nämlich rund 0,47 pro cm³ ist¹⁾. Man braucht daher nur das Volum der Thermometerkugel zu bestimmen, um durch Multiplikation mit 0,47 den gesuchten Wert zu erhalten. Die Ausführung dieser Messung gestaltet sich einfach derart, daß man auf der Zentigrammwage ein Becherglas mit Wasser tariert, das Thermometer mittels

¹⁾ Diese Beziehung beschränkt sich nicht auf Glas und Quecksilber, sondern gilt näherungsweise auch für viele andere, namentlich feste Stoffe.

eines Stativs bis zur Ansatzstelle des Quecksilbergefaßes einsenkt und die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Becherglas infolge des Auftriebes erfährt oder auch durch Eintauchen in einen Meßzylinder mit Wasser. Der Wert ist bei Einschlußthermometern zu klein, weil auch ein Teil der Glasmantels und des Kapillarrohrs mit erwärmt werden. Diese kleine Korrektur ist schwer abzuschätzen. Bei den speziell für kalorimetrische Zwecke angefertigten Thermometern soll vom Fabrikanten das Gewicht des Glases und des Quecksilbers angegeben werden. Man kann die Wärmekapazität des Thermometers endlich auch dadurch ermitteln, daß man es auf eine bekannte höhere Temperatur bringt und die Warmemenge bestimmt, welche es einer gegebenen Wassermenge mitteilt.

Eine gewisse Unsicherheit ergibt sich bei allen diesen Bestimmungen daraus, daß nicht sämtliche Teile des Kalorimeters in unmittelbarer Berührung mit dem flüssigen Inhalt stehen; insbesondere der obere Rand und der Deckel des Kalorimeters, ein Teil des Stieles, an welchem der Rührer befestigt ist, und der obere Teil des Thermometers nehmen an den Temperaturänderungen nur durch Leitung und daher mehr oder weniger unvollständig teil. Hier gilt die allgemeine Regel, die zweifelhaften Teile so klein als möglich zu machen. Im übrigen fällt der hier zu befürchtende Fehler bei Flüssigkeitsmengen von mehr als 500 g und großer Füllhöhe wohl kaum mehr ins Gewicht, und man kann sich ganz wohl mit Schätzungen behelfen, ohne Fehler befürchten zu müssen, die 0,001 der gesamten Wärmekapazität erreichen. Man vermeidet diese Unsicherheit, die besonders bei Glaskalorimetern wegen der unvollkommenen Wärmeleitung erheblich werden kann, durch empirische Bestimmung der Wärmekapazität für eine bestimmte Höhe der Flüssigkeitsfüllung, indem man entweder einen Körper von bekanntem Warmeinhalt zugibt oder das Kalorimeter elektrisch erwärmt (vgl. S. 375).

Viel größer ist der Einfluß, welchen die Wärmekapazität des flüssigen Kalorimeterinhaltes auf das Endergebnis ubt, um so mehr als die spezifische Wärme verschiedener Flüssigkeiten nicht immer genau bekannt ist. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn das Kalorimeter mit Wasser gefüllt ist. Zwar bedingt die sehr hohe Wärmekapazität des Wassers entsprechend geringere Temperaturänderungen für gleiche Warmemengen; da aber die Herstellung sehr empfindlicher Thermometer heute nicht mehr schwierig ist, und die zu befürchtenden Fehler viel weniger in der mangelnden Empfindlichkeit dieser als in dem Temperatureaustausch des Kalorimeters mit seiner Umgebung zu suchen sind, so fällt dieser Umstand wenig ins Gewicht, während die leichte Herstellbarkeit reinen Wassers und die verhältnismäßig genaue Kenntnis

seiner spezifischen Wärme und ihrer Änderung mit der Temperatur von ausschlaggebender Wichtigkeit sind.

Von anderen Flüssigkeiten scheinen sich in erster Linie Toluol und Xylol wegen ihrer geringen spezifischen Wärme (zirka 0,4), ihres geringen Dampfdruckes und der Leichtigkeit, mit der sie in größeren Mengen genügend rein zu erhalten sind, als kalorimetrische Flüssigkeiten zu eignen¹⁾. Leider ist ihre spezifische Wärme, sowie deren Temperaturkoeffizient noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt, was jedoch bei empirischer Kapazitätsbestimmung nicht von Bedeutung ist, wenn man unter gleichen Bedingungen wie bei den definitiven Versuchen arbeitet. Auch Quecksilber und Paraffinol (*paraffinum liquidum album*) können verwendet werden, dieses aber nur mit Hilfe eines stark wirkenden rotierenden Rührers. Bei Temperaturen über 100° erhitzt man letzteres zweckmäßig vorher einige Zeit auf höhere Temperatur, um die leichter flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Das von Griffiths vorgeschlagene, sehr sorgfältig untersuchte Anilin hat den Übelstand, daß geringe Änderungen des Wassergehaltes sehr große Änderungen in der spezifischen Wärme bedingen.

In vielen Fällen, insbesondere denen, wo es sich um Reaktionen zwischen verdünnten Lösungen handelt, dienen die fraglichen Lösungen selbst als kalorimetrische Flüssigkeiten, und die beobachtete Temperaturänderung muß mit ihrer spezifischen Wärme multipliziert werden. Die Thermochemiker haben nur in seltenen Fällen, nämlich wenn konzentriertere Lösungen zur Verwendung kamen, sich die Muhe der Bestimmung dieser spezifischen Wärme genommen, und sich meist mit annähernden Annahmen geholfen. Diese bestehen bei Thomsen²⁾ darin, daß er die Wärmekapazität der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers setzt. Man erreicht hierdurch in vielen Fällen eine ganz befriedigende Annäherung an die Wahrheit, doch können auch Fehler bis zu drei Prozent bei Lösungen auftreten, die 100 Mol Wasser auf ein Mol gelösten Stoffes enthalten, also etwa einhalb normal sind, und zwar ebenso im positiven wie im negativen Sinne. Solche Fehler überschreiten oft weit die von der Thermometerablesung herrührenden und sollten nach Möglichkeit eingeschränkt werden. Da sie für die gleiche Reaktion im umgekehrten Verhältnis der Verdünnung stehen, so können sie durch Anwendung möglichst verdünnter Lösungen stark eingeschränkt werden, wodurch neben den theoretischen Vorteilen (vollständigere elektrolytische Dissoziation) noch praktische in der Verminderung der erforderlichen

¹⁾ Vgl. Schottky, Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 425 (1908).

²⁾ Thermochem. Unters. I, Leipzig 1885.

Substanzmengen bei der Möglichkeit, große Flüssigkeitsmengen anwenden zu können, erreicht werden. Die Anwendung von $\frac{1}{10}^{\circ}$ bis $\frac{1}{20}^{\circ}$ -Normal-lösungen unter Benutzung eines in 0,001 geteilten Thermometers ermöglicht z. B. noch die Bestimmung von Neutralisationswärmen auf 0,2 $\frac{1}{100}$.

Von Berthelot (l. c.) wird zur Schätzung der Wärmekapazität von Lösungen eine ähnliche Rechnungsweise angewendet, nur setzt er die Wärmekapazität seiner Lösungen gleich der eines gleichen Volums Wasser. Die Annäherung ist ungefähr die gleiche wie bei Thomsens Rechenweise¹⁾.

Die Wärmeeinheit. Die früher übliche Definition der Kalorie als der Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser zuzuführen ist, um es von 0° bis 1°C zu erwärmen, führt ausschließlich ein scheinbares Dasein und ist praktisch nie verwirklicht worden. Vielmehr dient für die Praxis in Deutschland die 15° -Kalorie, in Amerika neuerdings häufig die um etwa $\frac{1}{100}$ kleinere 18° - oder 20° -Kalorie.

Rationeller, weil von der gewählten Temperatur und der speziellen thermometrischen Skala unabhängig, ist die von Bunsen vorgeschlagene mittlere Kalorie, der hundertste Teil der Wärmemenge, welche zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0° – 100° erforderlich ist. Über das Verhältnis der mittleren, der „theoretischen“ und praktischen Kalorien zueinander war lange nur Unsicheres bekannt. Durch eine Anzahl neuerer Arbeiten ist jetzt sowohl dieses Verhältnis, wie der Wert einer Kalorie in „absoluten“ Einheiten mit genügender Sicherheit ermittelt worden.

Die mittlere Kalorie ist innerhalb $\frac{1}{100}$ gleich der 15° -Kalorie zu setzen.

Zur Erwärmung von 1 g Wasser von $(t - \frac{1}{2})^{\circ}$ bis $(t + \frac{1}{2})^{\circ}$ der Wasserstoffskala sind erforderlich:

t	15° -Kalorien	Joule
0	1,005	4,205
5	1,0030	4,197
10	1,0013	4,190
15	1,000	4,184
20	0,9990	4,180
25	0,9983	4,177
30	0,9979	4,175
35	0,9979	4,175
40	0,9981	4,176
45	0,9987	4,179
50	0,9996	4,183

¹⁾ Vgl. Thomsen, Pogg. Ann. 142, 337 (1871); Marignac, Lieb. Ann. Suppl. 8, 335 (1871).

Der wahrscheinlichste Wert der Arbeitsgröße der 15⁰-Kalorie (14,5⁰ bis 15,5⁰) ist

$$4,184_2 \times 10^7 \text{ Erg} = 4,184_2 \text{ Joule.}$$

Diese „kleine“ Kalorie ist für thermochemische Zwecke eine zu kleine Einheit. Die Neutralisationswärme von 1 Mol Salzsäure mit Natron beträgt beispielsweise 13740 Kalorien und ist um etwa 30 Kalorien unsicher. Es ist deshalb weit rationeller, thermo-chemische Daten (bezogen auf 1 Mol der betreffenden Stoffe) in einer tausendmal so großen Einheit auszudrücken. Diese so definierte Kalorie (meist mit Cal., neuerdings auch mit kcal. bezeichnet) ist die Energiemenge, welche zur Erwärmung von 10 g Wasser von 0⁰ bis 100⁰ erforderlich ist.

Will man Warmemengen in absolutem Maße ausdrücken, so ist aus den gleichen Gründen für thermochemische Zwecke das Joule eine zu kleine Einheit. Zweckmäßiger ist das Kilojoule = 1000 Joule, welches abgekürzt mit den Buchstaben *kJ* bezeichnet wird.

$$1000 \text{ cal.} = 1 \text{ Cal.} = 4,184 \text{ kJ}; 1 \text{ kJ} = 0,2390 \text{ C}$$

Im Sinne der allgemeinen Durchführung des absoluten Maßsystems müßte die Rechnung mit Kalorien aufgegeben und durch die mit absoluten Einheiten ersetzt werden¹⁾.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die wesentlichste Fehlerquelle aller kalorimetrischen Bestimmungen liegt in der Unmöglichkeit, den Wärmeverkehr zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung aufzuheben; man muß ihn daher möglichst klein machen, und bei jedem einzelnen Versuch numerisch bestimmen²⁾.

Als wesentliche Momente des Wärmeaustausches mit der Umgebung kommen in Betracht: Strahlung, Leitung, Konvektionsströmung durch die Luft und Verdampfung³⁾. Die Strahlung kann vermindert werden durch Polieren der Metallwände und durch Aufstellen von ebenfalls sehr

¹⁾ Ostwald, „Grundriß der allgem. Chemie“; Ostwald, „Grundlinien der anorganischen Chemie“; und in einigen aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt hervorgegangenen Arbeiten (z. B. Jaeger u. Dießelhorst, Wiss. Abh. der Physik.-Techn. Reichsanstalt III. 1900 S. 269); Holborn, Scheel u. Henning, „Wärmstabellen“. Braunschweig 1919

²⁾ Es ist vorgeschlagen worden, Kalorimeter, bei denen der Wärmeaustausch praktisch Null ist, adiabatische, die gewöhnlichen mit kleinem, aber merklichem Austausch merodiatische zu nennen (White, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 388 (1918). Diejenigen Anordnungen, bei denen überhaupt keine Temperaturänderung erfolgt (vgl. S. 353), heißen isotherme Kalorimeter.

³⁾ Die Rührwärme im Kalorimeter kann nur unter seltenen Umständen merkliche Beträge erreichen (Roesler, Am. Chem. Journ. 44, 80 [1910]; dagegen Verkade, Rec. trav. Pays-Bas 41, 253, 1922).

gut polierten, nicht über 0,1 mm starken Metallschirmen zwischen Kalorimeter und Mantel. Um die Leitung durch die festen Teile zu vermindern, stellt man das Kalorimetergefäß auf kleine Füße aus schlechtleitenden Stoffen. Die Leitung durch die Luft wird verkleinert, wenn die Dicke der Luftschicht gewisse praktisch zu ermittelnde Grenzen einhält ($1\text{--}1,7\text{ cm}$)¹⁾, durch Bedecken des Zwischenraumes wird die Konvektion verringert. Der Verdampfung endlich wirkt die Benutzung einer Manteltemperatur entgegen, die oberhalb der des Kalorimeters liegt (Richards). Bei Verwendung von Wasser mit rotierendem Rührer leistet eine dünne Paraffinschicht gute Dienste.

Da alle diese Einflüsse nicht allgemein formuliert und quantitativ angegeben werden können, empfiehlt es sich, für genaue Messungen unter stets gleichen Umständen zu arbeiten und den Wärmeaustausch unter Einführung bekannter Wärmemengen bei bestimmter Zeitdauer empirisch zu ermitteln.

Wegen des Wärmeaustauschvorganges kann die Trägheit der Thermometereinstellung in Betracht kommen²⁾.

Dementsprechend ist der Aufbau in der durch Fig. 267 angedeuteten Gestalt durchzuführen.

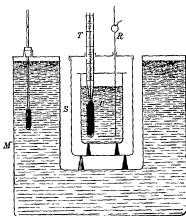


Fig. 267.

C ist das Kalorimeter, welches auf Kegeln von Holz, Kork oder ähnlichem schlechtleitendem Material in dem Schutzzyylinder *S* aufgestellt ist; beide sind aus blank poliertem Metall. *M* ist ein aus zwei koaxialen Zylindern zusammengesetzter Wassermantel, dessen Oberflächen gleichfalls poliert sind, und zwischen dessen Wänden eine beträchtliche Wassermenge Platz hat. *T* ist das Thermometer und *R* der Rührer. Die außerdem noch im Kalorimeter anzubringenden Vorrichtungen, welche je nach dem Zweck mannigfaltig wechseln, sind nicht gezeichnet. Den Zwischenraum *S* verschließt man oben mit Watte.

Es genügt häufig, das Kalorimeter in einen weiteren, außen spiegelnden Zylinder zu stellen und den Zwischenraum zwischen beiden

¹⁾ Vgl. White, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 379 u. 1891 (1918), sowie dort zitierte Literatur.

²⁾ Über Einstellungsgeschwindigkeit und Trägheit von Thermometern vgl. Zeitschr. f. Instrum. 31, 227 (1911); Verkade, Roth vgl. S. 362, 356. (S. auch Kapitel 4, S. 96.)

Gefäßen mit Watte od. dgl. auszufüllen. Die Wirksamkeit der Wärmeisolatoren ist nicht allzu stark verschieden. Nach Nusselt¹⁾ sind Kork, Wolle und Seide gleichwertig, etwas schlechter Baumwolle, Sagemehl, Kohle, dann Kieselgur und in ziemlich weitem Abstände Asbest. Nach neueren Erfahrungen hat auch Gewebe aus Glasfaden ein großes Isolationsvermögen. Luftschichten isolieren nur dann gut, wenn die Konvektion ausgeschlossen oder stark beschränkt ist. Auch die Weinhold-Dewarschen doppelwandigen Gefäße mit evakuiertem Zwischenraum, wie sie zur Aufbewahrung von flüssiger Luft verwendet werden (vgl. S. 125), eignen sich sowohl zu Kalorimetergefäßen²⁾, wenn die Wärmekapazität empirisch bestimmt wird, wie zu Schutzhüllen sehr gut. Man wendet am besten versilberte Vakuummantelgefäße an; auch solche mit doppeltem Mantel, aus einem Stücke geblasen, werden hergestellt.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln ist bei jeder kalorimetrischen Messung der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu ermitteln. Am einfachsten ist der Fall, daß die Änderung der Temperatur des Kalorimeters proportional der Zeit erfolgt. Dann regelt man den Versuch so, daß die Temperatur zu Anfang des Versuches um ebensoviel unter dem Punkte liegt, bei welchem der Wärmeaustausch mit der Umgebung Null ist, wie sie hernach über diesen Punkt sich erhebt (eventuell bei negativen Wärmetönungen umgekehrt). Dann ist die anzubringende Korrektur gleichfalls Null, indem sie aus zwei gleichgroßen Werten von entgegengesetztem Zeichen besteht (Rumford).

Die Voraussetzung dieses Verfahrens trifft aber fast nie zu, und man muß ein umständlicheres Verfahren durchführen.

Man beginnt mit einer Vorperiode, indem man das Thermometer des Kalorimeters in regelmäßigen Intervallen, beispielsweise von 30 Sekunden, beobachtet, und erfährt so die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter erleidet. Dieselbe verläuft bei den geringen Änderungen, um welche es sich hier handelt, proportional der Zeit, und man kann daher, wenn in einem bestimmten Zeitpunkte die Reaktion in Gang gebracht wird, die nicht direkt zu beobachtende Temperatur für diesen

¹⁾ Forschungsarbeiten a. d. Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 63/64 (1909). Über Isolation bei tiefer Temperatur vgl. H. Grober, Diss. München (Hochschule) 1908. Über Wärmeleitfähigkeit und Strahlungsvermögen von Metallen, erdartigen und wachsartigen Stoffen vgl. Melmer, Wien. Ak. Ber. 120, 269 (1911); Wamsler, Mitt. über Forsch.-Arb. d. Ver. Deutsch. Ingenieure. Heft 98 u. 99 (1911). Vgl. auch S. 113.

²⁾ Vgl. etwa Bompiani u. Rumelin, Physik. Ztg. 15, 152 (1914); Koref, Ann. d. Phys. (4) 36, 49 (1921). Über die Wirkung und die Art der Luftströmung vgl. White, Phys. Rev. 10, 743 (1917).

Moment leicht berechnen. Dann wird am Ende eines Intervalls die Reaktion und damit die Hauptperiode eingeleitet. Man setzt die Beobachtungen fort: die Temperatur ändert sich zuerst schnell, dann langsamer, bis sie schließlich, wenn der Vorgang abgelaufen ist, wieder einen gleichförmigen Gang annimmt.

Die Beobachtungen während dieser Nachperiode müssen mindestens ebensolange fortgesetzt werden, wie die vom Beginne des eigentlichen Versuches bis zum Eintritte der gleichförmigen Änderung.

Hiernach kennt man den Wärmestrom zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung sowohl in der Nähe der niedrigsten, wie in der Nähe der höchsten vorkommenden Temperatur. Macht man nun die für so geringe Temperaturunterschiede, wie sie hier in Betracht kommen, ohne weiteres zulässige Voraussetzung (Newton), daß der Wärmestrom des Kalorimeters proportional ist dem Abstand seiner Temperatur von der „Temperatur der Umgebung“ (bei der kein Wärmeaustausch stattfindet), so kann man leicht berechnen, welches die Maximaltemperatur des Kalorimeters gewesen wäre, wenn gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung kann graphisch oder rechnerisch ermittelt werden. Die graphische Methode¹⁾ beruht darauf, daß sich die Temperaturänderung infolge der ausgetauschten Wärme als Integral darstellen und als Fläche ausmessen läßt, wenn man die Kalorimetertemperatur t als Funktion der Zeit τ graphisch aufträgt (Fig. 268). Es sei t_0 die konstante Temperatur der Umgebung und a eine für das Kalorimeter charakteristische Konstante („Abkühlungsfaktor“). Dann ist nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz

$$\frac{dt}{d\tau} = -a(t - t_0);$$

a und t_0 ergeben sich aus der Vor- und Nachperiode (vgl. das folgende Zahlenbeispiel); a ist die Temperaturänderung des Kalorimeters in der Zeiteinheit bei 1° Temperaturdifferenz desselben gegen die Umgebungstemperatur t_0 . Die durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung verursachte Temperaturänderung des Kalorimeters zwischen zwei beliebigen gewählten Zeiten τ_1 und τ_2 der Vor- und Nachperiode ist:

$$t' = -a \int_{\tau_1}^{\tau_2} (t - t_0) d\tau.$$

¹⁾ Vgl. W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, *Verh. d. Deutschen Physik. Ges.* 5, 50 (1903); *Ann. d. Phys.* 21, 23 (1906); *Zeitschr. f. physik. Chem.* 53, 153 (1905).

Bei kleinen Kalorimetern von geringer Kapazität können merkliche Abweichungen von dem Newtonschen Gesetz auftreten¹⁾.

In der Figur ist

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} (t - t_0) d\tau$$

die Differenz der Flächen F_1 und F_2 . Man mißt die Fläche zwischen der

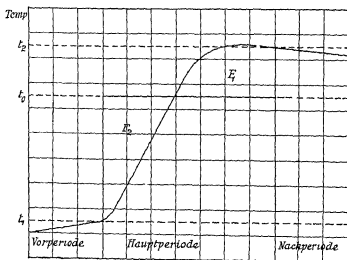


Fig. 268.

Abszisse t_1 (Anfangstemperatur) und der darüberliegenden Kurve aus (vgl. Flächenmessung, S. 70) und zieht das Rechteck

$$(\tau_2 - \tau_1)(t_0 - t_1)$$

ab. Die korrigierte Temperaturerhöhung ist dann:

$$T = (t_2 - t_1) - t'.$$

Die Art der Berechnung läßt sich am besten an einem Zahlenbeispiel übersehen.

Vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde das Thermometer 9 Minuten lang alle 60 Sekunden abgelesen.

Die abgelesenen Temperaturen waren:

Zeit	0'	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'
	18,042;	057;	073;	088;	102;	118;	131;	145;	160;	173.
$\Delta = +0,015$		16	15	14	16	13	14	15	13	

¹⁾ Biron, Ref. Beibl. 34, 698 (1910); White, Phys. Rev. 31, 545 (1910).

Genau am Beginn der 11. Minute wurde die Reaktion in Gang gebracht und darauf vom Beginn der 12. Minute wieder alle 60 Sekunden die Temperatur abgelesen. Die Ablesungen ergaben

11'	12'	13'	14'	15'	16'	17'	18'	19'	20'
19,8	21,0	21,7	21,9	22,01	22,04	22,04	22,018	21,996	21,970
$\Delta = +1,2 \quad +0,7 \quad +0,2 \quad +0,1 \quad +0,03 \pm 0,00 \quad -0,02 \quad -0,022 \quad -0,026$									
21'	22'	23'	24'	25'	26'	27'	28'	29'	30'
21,948	917	891	865	839	812	786	760	735	710
$\lambda = -0,027 \quad 26 \quad 26 \quad 26 \quad 26 \quad 27 \quad 26 \quad 26 \quad 25 \quad 25$									

Der mittlere Wärmeaustausch während der ersten 9 Minuten beträgt $\frac{18,173^0 - 18,042^0}{9} = +0,0146^0$ pro Minute.

Die Temperatur zu Beginn der 11. Minute, wo die Reaktion beginnt, ist also $18,173 + 0,015 = 18,188^0$.

Der obige Wärmeaustausch von $+0,0146^0$ pro Minute entspricht einer mittleren Temperatur von $\frac{18,173^0 + 18,042^0}{2} = 18,107^0$.

Bereits vom Ende der 19. Minute ab ist der Wärmeaustausch wieder praktisch konstant. Während der letzten 10 Minuten ist der Austausch $\frac{21,710^0 - 21,970^0}{10} = -0,0260^0$ pro Minute und zwar bei einer mittleren Temperatur von $\frac{21,970^0 + 21,710^0}{2} = 21,840^0$.

Für eine Temperaturänderung von $(21,840 - 18,107)^0 = 3,733^0$ ändert sich der Wärmeaustausch also um $0,0146 - (-0,0260) = 0,0406$.

Pro Grad beträgt die Änderung also $\frac{0,0406}{3,733} = 0,0109$ (Abkühlungsfaktor α ¹⁾.

Hieraus berechnet sich die Temperatur, bei der kein Wärmeaustausch stattfinden würde, zu:

$$18,107 + \frac{0,0146}{0,0109} = 21,840 - \frac{0,0260}{0,0109} = 19,45^0$$

Umgebungstemperatur t_0).

Für andere Temperaturen t ist der Wärmeaustausch demnach $(19,45 - t) \times 0,0109^0$ pro Minute.

¹⁾ In diesem Beispiele ist α verhältnismäßig groß; man kann es, besonders durch Anwendung von Dewargefäßen, wesentlich kleiner machen. Bei Serienmessungen arbeitet man zweckmäßig mit konstanter Mantelfüllung und stellt deren Temperatur so wie die des Zimmers stets auf dieselbe Höhe ein. α hat dann bei gleicher Kapazität der Versuchsflüssigkeit immer denselben Wert, und ein stark ausfallendes Ergebnis zeigt Fehlerhaftigkeit an.

Es lassen sich hieraus leicht die Temperaturverluste resp. Gewinne vom Beginn der Reaktion (11. Minute) bis zum Konstantwerden des Wärmeaustausches berechnen.

Die mittlere Temperatur während der 11. Minute ist z. B. $\frac{18,19 + 19,8}{2} = 19,0^\circ$. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung betrug also $(19,45 - 19,0) \times 0,011 = 0,45 \times 0,011 = +0,005^\circ$; d. h. wenn kein Austausch stattgefunden hätte, wäre die Temperatur am Ende der 11. Minute um $0,005^\circ$ niedriger. Analog berechnet man den Gewinn oder den Verlust für die übrigen Minuten. Es ergibt sich folgende Tabelle:

Zeit	Mittlere Temperatur t	Wärmeaustausch $(19,45 - t) \times 0,0109$
11. Minute	19,0	+ 0,45 \times 0,0109
12. „	20,4	— 1,0 \times 0,0109
13. „	21,4	— 2,0 \times 0,0109
14. „	21,8	— 2,4 \times 0,0109
15. „	21,95	— 2,50 \times 0,0109
16. „	22,02	— 2,57 \times 0,0109
17. „	22,04	— 2,59 \times 0,0109
18. „	22,03	— 2,58 \times 0,0109
19. „	22,01	— 2,56 \times 0,0109
20. „	21,98	— 2,53 \times 0,0109
$E =$		$20,3 \times 0,0109 = 0,221$

d. h. infolge des Wärmeaustausches ist die Temperatur am Ende der 20. Minute um $0,221^\circ$ niedriger, als dies ohne Wärmeaustausch gewesen wäre. Ohne Wärmeaustausch wäre die Endtemperatur dauernd $21,970 + 0,221 = 22,191^\circ$, so daß die Temperaturerhöhung, welche der Reaktion ihren Ursprung verdankt, $22,191^\circ - 18,188 = 4,003^\circ$ beträgt.

Die vorstehende Rechnung ist nicht völlig korrekt, genügt aber für die meisten praktischen Zwecke. Richtiger ist das folgende, auf die Methode der kleinsten Quadrate begründete Verfahren¹⁾. Der Temperatur-austausch pro Zeiteinheit stellt sich dabei dar als

$$B = \frac{\sum t \cdot \sum (u - u_0) - n \cdot \sum t \cdot (u - u_0)}{(\sum t)^2 - n \cdot \sum t^2}$$

wo t die jeweiligen Zeiten (0, 1, 2 ... n), u die zugehörigen Temperaturen (18,042, 18,057 ...) bedeuten.

Für die Vorperiode (Minute 0—9) haben wir also, wenn wir $u_0 = 18,042$ setzen

$$\sum t = 0 + 1 + 2 \dots + 9 = 45$$

$$(\sum t)^2 = 45^2 = 2025$$

$$n = 10$$

¹⁾ Vgl. Kohlrausch, Prakt. Physik.

$$\Sigma t^2 = 0 + 1 + 4 + 9 \dots + 81 = 285$$

$$\Sigma (u - u_0) = 0,015 + 0,031 + 0,046 \dots + 0,631 = 0,663$$

$$\Sigma t \cdot (u - u_0) = 0,0 + 1 \cdot 0,015 + 2 \cdot 0,031 + 3 \cdot 0,046 + \dots + 9 \cdot 0,131 = +14,311$$

somit

$$B = \frac{45 \cdot 0,663 - 10 \cdot 4,21}{2025 - 10 \cdot 285} = \frac{12,3}{82,5} = +0,0149^\circ,$$

und für die Nachperiode vom Ende der 20. Minute an ($u_0 = 21,970$)

$$\Sigma t = 0 + 1 + 2 \dots + 10 = 55$$

$$(\Sigma t)^2 = 3025$$

$$n = 11$$

$$\Sigma t^2 = 0 + 1 + 4 + 9 \dots + 100 = 385$$

$$\Sigma (u - u_0) = -(0,027 + 0,053 + 0,079 + \dots + 0,260) = -1,442$$

$$\begin{aligned} \Sigma t \cdot (u - u_0) &= -0 \cdot 0 - (1 \cdot 0,027 + 2 \cdot 0,053 + 3 \cdot 0,079 + \dots + 10 \cdot 0,260) \\ &= -10,074, \end{aligned}$$

wonach

$$B = \frac{-55 \cdot 1,442 + 11 \cdot 10,074}{3025 - 11 \cdot 385} = -\frac{31,5}{1210} = -0,0260^\circ.$$

Hiernach erhält man also praktisch die gleichen Zahlen.

Fig. 269 zeigt sowohl den wirklichen Gang der Temperatur, wie den berechneten (wenn vom Beginn der 11. Minute ab kein Austausch statt-

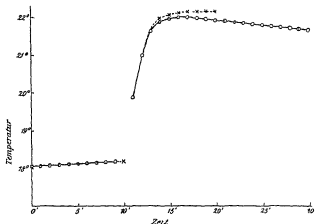


Fig. 269

finden wurde). Die beobachteten Werte sind durch Kreise, die berechneten durch Kreuze bezeichnet.

Wenn die Temperaturänderung durch die Reaktion sehr rasch abläuft (z. B. bei Lösung, Neutralisation, Verbrennung), kann man häufig ohne merklichen Fehler die theoretische Temperaturänderung dadurch finden, daß man den regelmäßigen Temperaturverlauf der Kurve beiderseits

bis zur Mitte der Hauptperiode extrapoliert. Die Kurve (Fig. 270) zeigt dieses Verfahren.

Will man die Genauigkeit noch weiter treiben, so muß man berücksichtigen, daß häufig (z. B. bei der Bestimmung spezifischer Wärmen) die Wärmekapazität des ganzen Systems am Schluß des Versuchs größer ist als zu Anfang, so daß der zu Anfang bestimmte Wärmeaustausch während des Versuchs zu hoch in Rechnung gesetzt wird. Man kann diesen Einwurf gänzlich beseitigen, wenn man die Temperatur zu Beginn des Versuchs so reguliert, daß gar keine Änderung stattfindet (etwa dadurch, daß man den ganzen kalorimetrischen Aufbau, fertig zum Versuch, über Nacht sich selbst überläßt). Anderenfalls genügt es, wenn man den Wärmeaustausch vor der Reaktion mit einem Faktor $\frac{K}{K_1}$ multipliziert in Rechnung setzt, wo K die Wärmekapazität des Systems vor dem Versuch, K_1 die nach dem Versuch ist.

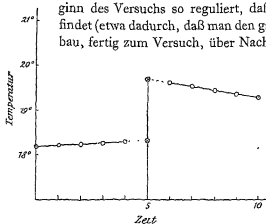


Fig. 270.

Bei genaueren Messungen wird man ferner zur Bestimmung des Wärmeaustausches vor und nach dem Versuch das S. 368 angeführte Rechenverfahren anwenden. Man wird ferner die Temperatur im Moment des Reaktionsbeginnes (die in dem Endresultat eine große Rolle spielt) sicherer berechnen, indem man sie mit Hilfe jeder Messung der Vorperiode und des gefundenen Wärmeaustausches extrapoliert und das Mittel nimmt. Im obigen Zahlenbeispiel hätten wir

$$\begin{array}{r}
 18,042 + 10 \times 0,0146 \\
 18,057 + 9 \times 0,0146 \\
 18,073 + 8 \times 0,0146 \\
 18,088 + 7 \times 0,0146 \\
 18,102 + 6 \times 0,0146 \\
 18,118 + 5 \times 0,0146 \\
 18,131 + 4 \times 0,0146 \\
 18,145 + 3 \times 0,0146 \\
 18,160 + 2 \times 0,0146 \\
 18,173 + 1 \times 0,0146 \\
 \hline
 118,089 + 55 \times 0,0146 = 118,892
 \end{array}$$

also die Temperatur zu Beginn der Reaktion

$$\frac{181,892}{10} = 18,189.$$

Ähnlich berechnet man die Temperatur zu Beginn der 21. Minute¹⁾.

Man kann den Wärmeaustausch mit der Umgebung auch kompensieren, indem man nach Th. W. Richards²⁾ das Kalorimeter mit einem Mantel umgibt, in dem die Temperatur durch einen Warmwasserstrom, elektrische Heizung oder eine chemische Reaktion (Mischen von Alkali und Säure) genau so geändert wird, wie sie sich im Kalorimeter ändert. Diese Anordnung wird neuerdings oft benutzt.

Metallkalorimeter. Die gute Wärmeleitung der Metalle läßt sich für Kalorimeterkonstruktionen verwenden, bei welchen das Rühren vermieden werden soll. Man richtet einen Metallblock von passender Größe (Cu, Al) mittels geeigneter Bohrungen zu einem Gefäß her, in welches die Versuchsobjekte und das Thermometer eingesenkt werden. Die Löcher füllt man mit einer Übertragungsflüssigkeit, der ganze Block wird außen mit Wärmeschutzvorrichtungen umgeben. Kennt man die Gewichte des Blockes und der Flüssigkeit, so ist die Wärmekapazität gegeben. Konstruktionen nach diesem Prinzip sind für genaue Untersuchungen mit gutem Erfolge verwendet worden³⁾.

Spezifische Wärme von festen und flüssigen Körpern. Feste Körper werden in einem geeigneten Thermostaten, eventuell durch die Dämpfe siedender Flüssigkeiten erwärmt, in die Kalorimeterflüssigkeit gebracht und abgekühlt. Ist K die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör, γ die zu bestimmende spezifische Wärme, m das Gewicht des untersuchten Körpers, t_a die Anfangs-, t_b die Schlußtemperatur des Kalorimeters (beide korrigiert) und t_m die Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, so gilt $K(t_b - t_a) = \gamma m(t_m - t_b)$ und daher

$$\gamma = \frac{K(t_b - t_a)}{m(t_m - t_b)}.$$

Man sieht, daß $t_b - t_a$ und $t_m - t_b$ gleiche relative Genauigkeit haben müssen; ist $t_b - t_a$ z. B. 1°C , und auf 0,001 genau bestimmt, und

¹⁾ Über den Wärmeaustausch in theoretischer Hinsicht vgl. etwa White, Pap. Geophysical Laboratory. Nr. 479 (1923); Journ. Am. Chem. Soc. 40, 379 (1918).

²⁾ Zetschr. f. physik. Chem. 52, 551 (1905); 59, 532 (1907); 64, 187 (1908), Siehe auch Barry, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1911 (1920); Bompiani u. Rümelin, Phys. Ztg. 15, 152 (1914).

³⁾ Gaede, Phys. Ztg. 4, 105 (1902), Koref, Ann. d. Phys. (4) 36, 49, (1911); vgl. auch Schofield, Ref. Chem. Bl. 1924. II, 1715.

ist $t_m = 100^\circ$, während t_b bei 20° liegt, so braucht t_m nur auf $0,08^\circ \text{C}$ genau bestimmt zu werden, um die gleiche Fehlergrenze im Resultat zu ergeben.

Zum Erhitzen auf konstante Anfangstemperatur bedient man sich einfacher gläserner Dampfmantel von der Form Fig. 271; die Zu- und Ableitung des Dampfes wird durch Gummischläuche besorgt, die man allerdings nur bei Wasserdampf anwenden kann. Der Dampfkessel, der mit Wasser oder anderen entsprechend tiefer oder höher siedenden Flüssigkeiten (Alkohol, Toluol, Xylol, Anilin) beschickt wird, ist möglichst entfernt vom Kalorimeter, am besten in einem benachbarten Raum, unterzubringen, sonst durch gut reflektierende Hüllen vom Kalorimeter zu trennen. Die innere Röhre verstopft man während der Erwärmung, die mindestens eine halbe Stunde dauern muß, mit Watte. Die Einföhrung des Körpers aus dem inneren Rohre in das Kalorimeter geschieht nach Entfernung des Stopfens durch Umkippen des Apparates.

Handelt es sich um Erhitzen auf höhere Temperaturen, so benutzt man am besten eine Schutzhülle in der Gestalt eines dickwandigen, außen gut reflektierenden Metallzylinders, in welchem der Körper erhitzt wird, und in welchem er aus der Heizvorrichtung zum Kalorimeter gebracht werden kann, ohne in der dazu erforderlichen Zeit seine Temperatur zu ändern. Dazu verwendet man vielfach Einrichtungen, welche schematisch aus Fig. 272 zu erschen sind. Das Objekt wird in dem mit Deckel und Heizmantel versehenen oberen Rohr so befestigt, daß es leicht zum Fallen gebracht werden kann; soll es in das unten durch das Einfallrohr angedeutete Kalorimeter eingeföhrt werden, so entfernt man den Schieber S , löst das Objekt und schließt dann S . Um Strahlungsbeeinflussung zu vermeiden, stellt man Heizrohr und Kalorimeter erst kurz vor dem Einfallenlassen übereinander¹⁾.

Für tiefe Temperaturen dient zur Abkühlung ein entsprechender Apparat mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther (oder anderen Kältemischungen) oder mit flüssiger Luft.

Am bequemsten zur Einstellung beliebiger Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur sind elektrische Thermostaten, die sehr weit

¹⁾ Vgl. z. B. Schübel, Zeitschr. f. anorg. Chem 87, 81 (1914), Richter, Zeitsch. f. Instr.-K 32, 177, 123± (1912).

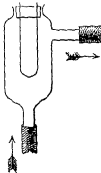


Fig. 271.

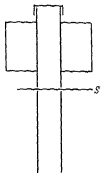


Fig. 272.

hinauf brauchbar sind und sich immer mehr einführen (vgl. Kap. 5); auch eine im Vakuum eingeschlossene Kohlespirale hat sich zur Heizung für hohe Temperaturen (bis 1500°) bewährt¹⁾.

In vielen Fällen, z. B. bei Flüssigkeiten oder löslichen festen Stoffen, ist es nicht tunlich, den Körper unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters zu bringen. Dann schließt man ihn in eine Hülle, welche die Berührung verhindert. Eine solche Hülle muß die Wärme möglichst gut leiten; befinden sich daher feste Körper in Stücken innerhalb der Hülle, so empfiehlt es sich, den Wärmeaustausch dadurch zu erleichtern, daß man außerdem noch eine Flüssigkeit in die Hülle bringt. Die Wärmekapazitäten aller dieser Zusätze müssen vorher bestimmt werden, und zwar unter denselben Umständen und an demselben Material, wie bei dem Hauptversuch²⁾.

Kleinere Flüssigkeitsmengen schließt man nach dem Vorgange Marignacs in Flaschen von Platin, durch deren Stopfen ein Thermometer geht; Schiff hat der Platinflasche, um die Oberfläche und dadurch die Wärmeabgabe zu erhöhen, einen kreuzförmigen Querschnitt gegeben, und benutzt sie als Rührer. Man muß insbesondere bei flüchtigen Flüssigkeiten Sorge tragen, daß die Flasche möglichst vollständig gefüllt ist, da sonst durch die Verdichtungswärme des gebildeten Dampfes Fehler entstehen. U. Behn³⁾ verwendete zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Wassers ein zugeschweißtes Platinfläschchen. Auch zugeschmolzene Quarzglasfläschchen sind brauchbar, da sie plotzliche Temperaturänderungen, ohne zu springen, vertragen⁴⁾.

Die Wärmekapazität von Flüssigkeiten, welche in großen Mengen zu haben sind, wie Salzlösungen u. dgl., kann auch in der Weise bestimmt werden, daß man eine bekannte Wärmemenge der in dem Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit zuführt und die entsprechende Temperaturänderung bestimmt. Die Zufuhr dieser Wärmemenge kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man benutzt als „Kalorifere“ (Andrews) ein Thermometer mit sehr großem Quecksilbergefaß, dessen Stiel zwei Marken, z. B. bei 80° und bei 20° trägt, erwärmt es über 80° und läßt es möglichst langsam erkalten (in einer spiegelnden Metallhülle oder einem Dewarschen Gefäß). In dem Augenblick, wo das Quecksilber bei 80°

¹⁾ P. Oberhoffer, Diss. Aachen 1907.

²⁾ Vgl. z. B. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 5 (1911); Koref, Ann. d. Phys. (4) 36, 49 (1911); Schimpff, Zeitschr. physik. Chem. 71, 257, (1910); Nernst, Ann. d. Phys. (4) 36, 395 (1911), Eucken, Phys. Zeitschr. 10, 587 (1909).

³⁾ Ann. d. Phys. 16, 653 (1905)

⁴⁾ C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16, 593 (1905).

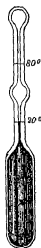
steht, senkt man es in das Kalorimeter und hebt es, wenn das Quecksilber durch die zweite Marke geht, wieder heraus. Die Wärmemenge, welche auf diese Weise übertragen wird, bestimmt man am besten, indem man das Kalorimeter mit Wasser füllt. Ist W die Wassermenge und w die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör, so ist die von der Kalorifere abgegebene Wärmemenge q gleich

$$q = (W + w) (t_b - t_a)$$

wo t_a die Anfangs-, t_b die Schlußtemperatur (beide korrigiert) des Wassers sind. Wird dann später die Flüssigkeitsmenge W' angewendet, und die Temperaturerhöhung $t'_b - t'_a$ beobachtet, so ist die spezifische Wärme c' der Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung

$$(W' c' + w) (t'_b - t'_a) = q$$

$$c' = \frac{q - w(t'_b - t'_a)}{W'(t'_b - t'_a)}$$



Damit der Kalorifereninhalt im Moment des Heraushebens aus dem Kalorimeter im Inneren keine merklichen Temperaturdifferenzen besitzt, muß der Versuch so eingerichtet werden, daß die Endtemperatur der Kalorimeterflüssigkeit etwa 2° unterhalb der Endtemperatur der Kalorifere liegt. Also im obigen Beispiel bei etwa 18° . Vgl. hierüber Pfaundler¹⁾.

Die erforderlichen Verhältnisse der Kalorifere lassen sich leicht berechnen. Begnügt man sich mit Temperaturerhöhungen von 1° , was bei Anwendung genügend feiner Thermometer völlig ausreichend ist, so braucht man bei einem Kalorimeter von 0,5 l Inhalt 500 cal., welche bei einer Temperaturänderung der Kalorifere von 80° auf 20° eine Wärmekapazität von $\frac{500}{60} = 8,3$ erfordern. Da 1 cm^3

Quecksilber die Wärmekapazität 0,46 hat, so ergibt dies ein Quecksilbergefäß von 18 cm^3 Inhalt. Die Kalorifere braucht nicht als vollständiges Thermometer ausgeführt zu werden, vielmehr genügen zwei Striche auf dem Stiel, welche den Anfang- und die Endtemperatur bezeichnen. Um genügende Empfindlichkeit ohne übermäßige Länge des Stiels zu erreichen, erweitert man die Kapillare zwischen beiden Strichen, wodurch die Kalorifere die Gestalt Fig. 273 erhält.

Ein solches Instrument wiegt etwa 250 g; will man die relativ große Quecksilbermenge sparen, so kann man es mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit füllen. In diesem Falle ist für die gleiche Wärmemenge

¹⁾ Wied. Ann. 67, 439 (1899).

nur ein Temperaturintervall von etwa 20° bis 50° zu verwenden. Man erleichtert es dadurch zwar bedeutend, gerät aber in den Nachteil einer schlechteren Wärmeleitung. Um letzteren auszugleichen, kann man schließlich das Thermometergefäß aus Metall in Gestalt einer Röhre mit angesetzter Kapillare herstellen und dem Ganzen eine Form geben, daß es gleichzeitig als Ruhrer dient. Über eine Kalorifere aus massivem Kupfer, die Vorzüge haben soll, vgl. v. Stackelberg¹⁾.

Statt bestimmte Wärmemengen durch eine Kalorifere zuzuführen, kann man sie auch im Kalorimeter aus chemischer oder elektrischer Energie erzeugen. Das erste Verfahren ist von Thomsen in der Gestalt ausgebildet, daß innerhalb der Flüssigkeit ein Kolben aus Platin untergebracht ist, in dessen Innerem eine gemessene Menge Wasserstoff durch Sauerstoff verbrannt wird²⁾. Die Methode beansprucht einen umfanglichen Apparat; durch geeignete Wahl der chemischen Reaktion kann sie aber bedeutend vereinfacht werden.

Das Prinzip der elektrischen Methoden besteht darin, daß eine gemessene Menge elektrischer Energie in einem Draht, der sich innerhalb der Versuchsflüssigkeit befindet, in Wärmeenergie verwandelt wird. Als Material für den Heizdraht kommen in erster Linie die Legierungen Manganin und Konstantan in Betracht, die einen außerordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit besitzen, in zweiter Linie auch Nickel, Neusilber und Platinsilber. Um eine möglichst rasche Wärmeabgabe an die umgebende Flüssigkeit zu bewirken, ist es vorteilhaft, flach gewalzten Draht³⁾ anzuwenden und ihn gleichzeitig als Ruhrer zu benutzen. Man gibt zu diesem Zweck dem Draht eine Zickzackgestalt und befestigt ihn nötigenfalls an einem Glimmerscheibchen. Die Enden des Drahtes führen zu dicken Kupferstäben, die als Stiele des Ruhrers dienen (Fig. 274). Werden wässrige Elektrolytlösungen untersucht, so muß der Heizdraht isoliert werden, was man durch Überziehen mit dünner Kautschuk- oder Guttaperchalosung oder mit Zaponlack erzielt. Ausgezeichnet gut eignet sich hierzu echter japanischer Lack, der aber nur durch persönliche Vermittlung erhältlich ist. Roth⁴⁾ verwendet in solchen Fällen ein mit Quecksilber gefülltes Kapillarrohr als

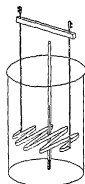


Fig. 274.

¹⁾ Zetschr. f. physik. Chem. 26, 537 (1898).

²⁾ Pogg. Ann. 142, 337 (1871).

³⁾ Konstantanband zu beziehen von Schneewindt, Neuenrade i. W.

⁴⁾ Houben, Methoden d. organ. Chemie, I. Bd., 2. Aufl., S. 983.

Heizwiderstand. Über eine elektrische Glühlampe als Heizkörper vgl. Koch¹⁾.

Wenn auch die eigentlichen elektrischen Messungen erst später ausführlich besprochen werden sollen, so können hier doch kurz die verschiedenen Arten der Messung der elektrischen Energie erwähnt werden. 1. Nimmt man an, daß der Widerstand des Heizdrahtes während des Versuchs konstant bleibt, so wird nur die Stromstärke und die Zeit gemessen. Die in Wärme umgesetzte elektrische Energie (E) ergibt sich dann aus dem Widerstande (w) des Heizdrahtes und der Stromstärke (i_{corr}) während jedes Zeitintervalls Δ nach der Formel $E = w \cdot \Sigma i_{\text{corr}}^2 \Delta$. 2. Man kann die Potentialdifferenz (π) an den Enden des Heizdrahtes messen:

$E = \frac{1}{w} \Sigma \pi^2 \Delta$ ²⁾. 3. Ist man der Konstanz des Widerstandes des Heizdrahtes nicht sicher, so mißt man gleichzeitig Stromstärke und Potentialdifferenz: $E = \Sigma \pi i_{\text{corr}} \Delta$. 4. Die Messung der Stromstärke kann hier (wie in 1.) durch eine Messung der Potentialdifferenz (π_1) an den Enden eines bekannten Widerstandes (w_1) ersetzt werden, der von demselben Strom durchflossen wird: $E = \Sigma \pi \frac{\pi_1}{w_1} \Delta$. 5. Endlich kann die Elektrizitätsmenge e (mittels eines Voltameters) gemessen werden: $E = e \pi$.

Die Stromstärke und die Spannung werden entweder mit geeichten, direkt zeigenden Meßinstrumenten oder nach dem sogenannten Kompensationsverfahren gemessen. Sowohl Stromstärke wie Spannung müssen während der Versuchsdauer möglichst konstant sein (Akkumulatorenbatterie von großer Kapazität, Vorschaltwiderstand). Die Heizdauer soll nicht zu groß sein, damit die Korrektion wegen des Wärmeaustausches nicht zu groß wird. Durch Anwendung des Rumford'schen Kunstgriffes kann die Korrektion verringert werden. Andererseits darf die Heizdauer nicht zu klein sein (nicht unter einer halben Minute), da sonst die Fehler in der Zeitbestimmung zu sehr ins Gewicht fallen. Die Zeit wird mittels einer kontrollierten Rennuhr bestimmt; sehr bequem ist eine Vorrichtung, mit deren Hilfe der Strom und die Rennuhr gleichzeitig ein- und ausgeschaltet werden können. Hierzu läßt sich die Luxsche automatische Arretierung leicht einrichten (vgl. S. 270).

Über die erforderliche Energiemenge gibt folgende Überschlagsrechnung Auskunft. Das Kalorimeter enthält etwa 500 g Wasser.

¹⁾ Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie. 1922, Heft 3.

²⁾ Hierbei ist das Voltmeter direkt an die Enden des Heizdrahtes zu legen. Sein Widerstand w' soll nicht zu klein sein, und die abgelesene Stromstärke i ist im Verhältnis $i_{\text{corr}} = i \cdot \frac{w'}{w' + w}$ zu korrigieren.

Begnügt man sich mit einer Temperaturerhöhung von 1° , so sind hierzu 500 cal. = 2,1 kJ = 2,1 Kilovoltampèresekunden erforderlich; soll die Erwärmungsdauer 100 Sekunden nicht überschreiten, so muß die Stromleistung im Heizdraht 21 Voltampere oder Watt betragen.

Werden zwei verschiedene Flüssigkeiten nacheinander in demselben Kalorimeter mit demselben Heizdraht erhitzt, so kann man das Verhältnis der spezifischen Wärmen auch ohne Kenntnis des absoluten Betrages der verwendeten elektrischen Größen ermitteln.

Bequem ist auch zur Vergleichung von Flüssigkeiten die Anwendung zweier möglichst gleicher Kalorimeter mit gleichen Heizwiderständen, die durch denselben Strom geheizt werden. Wählt man die Flüssigkeitsmengen so, daß die Temperaturerhöhungen etwa gleich werden, und vertauscht bei einer zweiten Bestimmung die Kalorimeter zur Eliminierung etwaiger Unsymmetrien, so fallen beim Mittel aus beiden Versuchen der Wärmeaustausch mit der Umgebung sowie etwaige Änderungen des Drahtwiderstandes mit der Temperatur heraus¹⁾.

Feste Körper können ebenfalls wie Flüssigkeiten elektrisch geheizt werden, wenn man sie in gutleitende Gefäße einschließt.

Alle diese Verfahren ergeben die mittlere spezifische Wärme zwischen den Temperaturen des Heizapparates und des Kalorimeters. Da es aus theoretischen Gründen oft wünschenswert ist, die wahren spezifischen Wärmen bei bestimmten Temperaturen zu bestimmen, so hat man auch dafür mehrere Verfahren ausgearbeitet, die meist darauf beruhen, daß dem thermisch sehr gut isolierten, eventuell noch in ein mit zu erwärmendes Gefäß von bekannter Kapazität eingeschlossenen Objekte auf elektrischem Wege eine kleine gemessene Energiemenge zugeführt und die entstandene Temperaturänderung gemessen wird. Hat man empfindliche Instrumente zur elektrischen Temperaturmessung, so kann man mit so geringen Änderungen arbeiten, daß der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme nicht zur Geltung kommt, d. h. man erhält die wahre spezifische Wärme.

So haben Eucken²⁾ und andere im Laboratorium von Nernst nach

¹⁾ Näheres siehe bei Pfandlner, Wien. Ber. 100, 352 (1891); Schlamp, Wied. Ann. 58, 759 (1896); Griffiths, Phil. Mag. 39, 47 (1895); Magie, Phys. Rev. 9, 65 (1899); 13, 91 (1901); 14, 193 (1902); 17, 105 (1903); Rümelin, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 449 (1907); v. Steinwehr, ebenda 38, 185 (1901); Świętosławski, Ref. Beibl. 34, 350 (1910). Auch sei die sehr elegante Strömungsmethode für Flüssigkeiten von Callendar u. Barnes, Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 153 (1900) erwähnt; ein einfacher Apparat für diese Methode zu Praktikumszwecken ist Science 27, 790 (1908), von H. T. Barnes beschrieben.

²⁾ Phys.-Ztg. 10, 587 (1909).

folgender Anordnung gearbeitet (Fig. 275). Das Objekt S wird in ein kleines Metallgefäß M eingeschlossen, das außen oder innerhalb einer Doppelwand mit einem Heizdrahte versehen und möglichst gut isoliert in einem geschlossenen hoch evakuierten Glasgefäße G untergebracht ist. Dieses befindet sich in einem genau eingestellten Temperaturlade. Zur Messung der Temperatur kann eine Thermobatterie (siehe Kap. 18) mit in G oder M angebracht werden; da aber der Heizdraht auch selbst seine Temperatur ändert, so kann man aus der dadurch verursachten Änderung seines Widerstandes ebenfalls die Temperaturänderung ableiten (Nernst). Wenn das Objekt selbst elektrisch leitet, z. B. ein Metall ist, so läßt sich dieses Verfahren noch vereinfachen. Man schickt einen kräftigen Strom von gemessener Größe eine bestimmte Zeit lang

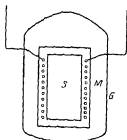


Fig. 275.

durch einen Stab oder dicken Draht von bekannten Dimensionen. In den Stab sind einige feine Löcher gebohrt, welche Lötstellen von Thermoelementen für die Temperaturbestimmung aufnehmen. In dieser Form hat das Verfahren den Nachteil, daß man recht starke Ströme braucht und daß besondere Untersuchung über die Störung der gleichmäßigen Temperaturverteilung durch die Löcher erforderlich sind¹⁾. Deshalb hat v. Pirani²⁾ sehr dünne Drähte verwendet,

die nur sehr kurze Zeit geheizt werden. Die Verluste durch Strahlung sind durch blinde Versuche ohne Heizung zu ermitteln und die Temperaturänderung läßt sich aus der Änderung des Widerstandes des Drahtes selbst ableiten. Die elektrische Messung wurde oszillographisch (vgl. Kap. 15) ausgeführt, die Zeit photographisch registriert.

Falls diese teuren Apparate nicht zur Verfügung stehen, ist das folgende verwandte Verfahren anwendbar³⁾.

Der Versuchsdraht A von bekannten Dimensionen wird, wie Fig. 276 zeigt, an starken Kupferdrähten D in einer Schliffkappe S des Glasrohrs G befestigt.

Die Kupferdrähte werden in die kleinen Röhren mit Siegelack eingekittet. Weiter trägt die Kappe ein Turmrohr T , in das oben in analoger Weise ein Thermoelement Th isoliert mittels Schliff eingesetzt ist. T

¹⁾ Jaeger u. Dießelhorst, Wien. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt 111, 269 (1900), Lecher, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 647 (1907); Oberhoffer, vergl. S. 373, Anm. 1

²⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 1037 (1912).

³⁾ Behrens u. Drucker, Zeitschr. f. phys. Chem. 113, 79 (1924).

und G sind zwecks Wasserkühlung der Sieglackdichtungen von weiteren Glasröhren umgeben — mit Korkringen und Kitt lösbar befestigt — und endlich zweigt sich von T das zur Pumpe führende Seitenrohr C ab, mittels dessen ein Vakuum von etwa 0,0001 mm Hg Druck erhalten werden kann. Man setzt den unteren Teil von G in den elektrischen Ofen von möglichst konstanter Temperatur und kontrolliert diese mittels Th . Jetzt wird der Widerstand von A gemessen — Bruckenschaltung mit Galvanometer, Kap. 16 — und sodann so kompensiert, daß das Galvanometer in Ruhe bleibt. Gibt man nun einen kurzen Stromschlag durch A , so wird infolge der Erwärmung das — ballistische — Galvanometer ausschlagen, und aus der Größe des Ausschlages mittels der vorher ermittelten Temperaturwiderstandskurve von A die Temperaturerhöhung abgeleitet werden können. Synchron mit dem Heizstrom wird die Zeitmessung eingeschaltet, eine geeichte elektrisch betriebene Stimmgabel, welche auf einer beruhten, rasch gedrehten Trommel eine Kurve zeichnet. Anfang und Ende der Heizzeit werden ebenfalls auf der Trommel durch Zeitpunkte markiert. Die Auszählung der Kurvenzacken ergibt die Zeitdauer. Die Spannung entnimmt man einem möglichst konstanten und für sich kontrollierten Akkumulator a , die Ermittlung der Stromstärke kann ebenfalls außerhalb der Hauptmessung erfolgen, indem man den Akkumulator nicht nur über die Versuchsleitung V schließt, sondern dieser noch einen gegen den ihren großen Widerstand W vorschaltet, nach Fig. 277. Man liest das Amperemeter A vor dem Versuche ab, wenn der Umschalter links steht, und legt diesen genau beim Versuche nach rechts. All dies kann mit einem einzigen Elektromagneten geschehen, dessen Anker die erforderlichen Kontakte trägt. Zur größeren Sicherheit kann man dem Leitungsstück v den gleichen

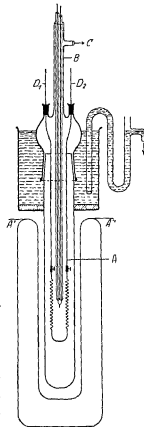


Fig. 276.

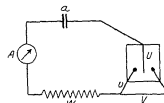


Fig. 277

beim Versuche nach rechts. All dies kann mit einem einzigen Elektromagneten geschehen, dessen Anker die erforderlichen Kontakte trägt. Zur größeren Sicherheit kann man dem Leitungsstück v den gleichen

Widerstand wie V geben und an die Enden von V noch ein Voltmeter legen.

Eine weitere Vereinfachung würde sich ergeben durch eine Einrichtung, welche die V zugeführte Heizenergie als solche registriert, dadurch würde die Messung von Strom, Spannung und Zeit erspart werden. Hierzu ist vielleicht ein thermisch gut isoliertes Ausdehnungskalorimeter nach Schottky (vgl. S. 398) verwendbar.

Spezifische Wärme von Gasen. c_p (vgl. S. 357) kann man dadurch bestimmen, daß man das Gas aus einem Heizapparate bekannter Temperatur durch ein Kalorimeter strömen läßt, in welchem es seinen Wärmeüberschuß möglichst vollständig abgibt. Das austretende Gas soll auf Übereinstimmung seiner Temperatur mit der des Kalorimeters geprüft werden. Weicht der Druck von dem atmosphärischen ab, so muß er vor und hinter dem Kalorimeter gemessen werden. Die durchgetriebene Menge kann aus den Drucken und Rauminhalten der beiden Reservoirs ermittelt werden; auch die Anwendung von Strömungsgeschwindigkeitsmessern (vgl. S. 181) führt zum Ziele¹⁾. Zur Wärmemessung verwendet man nach Nernst und Anderen²⁾ zweckmäßig ein mit Metallspänen (Silber) gefülltes Metallgefäß mit Leitungsröhren, welches in einem Flüssigkeitskalorimeter steht.

Messungen bei konstantem Volumen erfordern im allgemeinen zwecks Erhöhung des Effektes die Verwendung komprimierten Gases³⁾. Ein hierfür geeignetes Verfahren haben Pier⁴⁾, Bjerrum⁵⁾ und Siegel⁶⁾ ausgearbeitet. Es beruht auf dem Gedanken, dem Gase eine gewisse Menge anderer Gase zuzusetzen, die, durch elektrische Zündung zur Explosion gebracht, eine große Wärmemenge entwickeln. Die Messung erfolgt durch Aufzeichnung der Druckschwankungen einer in die Bombenwand eingelassenen Metallmembran⁷⁾.

¹⁾ Vgl. Literatur bei Holborn, Scheel u. Henning, Warmetabellen 1910. Anwendung auf Wasserdampf bei Knoblauch u. Mitarbeitern: Forsch.-Arb. V D. Ingen. 1905, Heft 21; 1906, Heft 36; 1911, Heft 109; Zeitschr. Ver. D. Ingen. 1911, S. 665; 1915, S. 376, 1922, Heft 17. Siehe ferner Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 96 (1910). Über Präzisionsmessungen an Gasen bei tiefen Temperaturen vgl. Scheel u. Heuse, Ann. d. Phys. (4) 37, 70 (1912) und folgende Zitate

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 96 (1910). ~ S. a. Holborn u. Henning, Ann. d. Phys. (4) 23, 809 (1907).

³⁾ Joly, Phil. Tr. (A) 182, 73 (1891); 185, 943 u. 961 (1894).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 385 (1908), daselbst auch ältere Literatur.

⁵⁾ Ebenda 79, 513, 537; 81, 281 (1912).

⁶⁾ Ebenda 87, 641 (1914).

⁷⁾ Ein anderes Verfahren für sehr tiefe Temperaturen bei Eucken, Verh. Berl. Akad., Febr. 1912.

Das Verhältnis $c_p : c_v = \kappa$ kann nach Clément und Desormes oder nach der Staubfigurenmethode von Kundt ermittelt werden¹⁾.

Schmelzwärme. Das allgemeine Verfahren besteht darin, daß zunächst die spezifische Wärme des Stoffes in festem und flüssigem Zustande (c_1 und c_2) bestimmt wird. Man ermittelt dann, welche Wärmemenge der Stoff von einer Temperatur t_a , welche über dem Schmelzpunkt t , liegt, bis zu der unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Endtemperatur t_b des Kalorimeters abgibt; die Wärmemenge sei für die Gewichtseinheit gleich q . Dann ist die Schmelzwärme $\lambda = q - c_1(t_a - t_b) - c_2(t_a - t_b)$.

Experimentell gestaltet sich der Versuch so, daß man mit der in einem geeigneten Gefäß (Platin- oder Silberflasche) mit Thermometer enthaltenen Substanz drei Abkühlungsversuche macht, von denen zwei oberhalb des Schmelzpunktes beginnen. Liegt z. B. der Schmelzpunkt bei 50° , so erwärmt man auf 70° , auf 55° und auf 45° und läßt jedesmal bis zur Temperatur des Kalorimeters abkühlen. Aus der Verbindung des ersten und zweiten Versuchs ergibt sich die spezifische Wärme des flüssigen Stoffes, aus dem dritten die des festen Stoffes, und damit hat man das Material, um aus dem zweiten die Schmelzwärme nach der oben angegebenen Formel zu berechnen.

Zuweilen läßt sich die Substanz leicht unterkühlen. Geht die Unterkühlung bis auf die Temperatur des Kalorimeters, so braucht man nur, nachdem der Temperatúrausgleich eingetreten ist, die Erstarrung durch Berührung mit einer Spur der festen Substanz einzuleiten, um unmittelbar die Schmelz- oder vielmehr die Erstarrungswärme bei der Temperatur des Kalorimeters zu erfahren. Diese ist allerdings von der Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur verschieden, und zwar um $\Delta(c_2 - c_1)$ zu klein, wo Δ der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt des Stoffes und der Temperatur des Kalorimeters, c_2 die spezifische Wärme des Stoffes in flüssiger und c_1 in fester Gestalt bedeutet. Die Schmelzwärme λ_s beim Schmelzpunkt ergibt sich daher aus der Schmelzwärme λ_t bei t° nach

$$\lambda_s = \lambda_t + \Delta(c_2 - c_1).$$

Läßt sich die Überkaltung nicht bis zur Temperatur des Kalorimeters, wohl aber bis etwas unter den Schmelzpunkt erzielen, so stellt man zwei Versuche an, bei denen man von der gleichen Temperatur ausgehend einmal mit fester, das andere Mal mit flüssiger Substanz

¹⁾ Vgl. Kohlrausch, Prakt. Physik. Anwendung auf dissoziabale Gase bei Selle, Zeitschr. f. physik. Chem. 104, 1 (1923).

arbeitet. Der Unterschied der an das Kalorimeter abgegebenen Warmemengen ist wieder gleich der Schmelzwärme bei der fraglichen Temperatur und muß, wie angegeben, korrigiert werden, wenn die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt ermittelt werden soll.

Es hat daher sowohl theoretische wie technische Vorteile, die Überkaltung nur in geringem Maße, um einige Zehntelgrade, stattfinden zu lassen. Bei welcher Temperatur während der schnellen Abkühlung im Kalorimeter die Erstarrung erfolgt, ist gleichgültig, falls sie nur überhaupt stattfindet.

Liegt der Schmelzpunkt unterhalb der Temperatur des Kalorimeters oder will man aus anderen Gründen den Schmelzprozeß dem Erstarrungsprozeß vorziehen, so wird in ganz entsprechender Weise, eventuell unter vorgängiger Abkühlung, verfahren, indem man den festen Körper im Kalorimeter schmelzen läßt, sei es unter Benutzung des Warmeinhaltes der Kalorimeterflüssigkeit (z. B. bei Eis) oder durch Zuführung einer fremden Energiemenge, etwa auf elektrischem Wege¹⁾. Hierbei wird die Schwierigkeit der Überkaltung umgangen.

Indirekte Bestimmung der Schmelzwärme. Durch Zusatz von Stoffen, die in der Schmelze löslich, im erstarrten Stoff unlöslich sind, wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Nach van 't Hoff steht diese Erniedrigung der Schmelztemperatur in zahlenmäßiger Beziehung zu der Molarkonzentration des Zusatzes in der Schmelze, der absoluten Schmelztemperatur und der Schmelzwärme. Sind die beiden ersten bekannt, so läßt sich die Schmelzwärme berechnen²⁾. Näheres siehe im Kapitel über Molargewichtsbestimmungen. Auch aus der Volumenänderung beim Schmelzen und der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke läßt sich auf Grund einer thermodynamischen Beziehung die Schmelzwärme berechnen³⁾.

Verdampfungswärme. Man leitet die Dämpfe in einen Kondensator, welcher sich im Kalorimeter befindet, und bestimmt zunächst die Warmemenge w , welche die Dämpfe von der Temperatur des Siedepunktes bis zu der des Kalorimeters abgeben. Zieht man hiervon die aus der spezifischen Wärme der Flüssigkeit zu berechnende Warmemenge ab, welche der verflüssigte Dampf zwischen den gleichen Temperaturen abgegeben hat, so erhält man die Verdampfungswärme bei der fraglichen Siedetemperatur.

¹⁾ Vgl. A. Wigand, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 63, 273 (1908).

²⁾ Vgl. z. B. Eykman, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 3, 203 (1889).

³⁾ Vgl. G. Tammann, „Kristallisieren und Schmelzen“. Leipzig 1903. S. 72.

Die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen hier einerseits darin, daß der Dampf Flüssigkeit mitnimmt, und so das Resultat zu klein ausfällt, andererseits in der Wärmeleitung durch das Dampfrohr, was das Resultat zu groß macht. Den ersten Fehler hat R. Schiff¹⁾ vermieden, indem er an das schwach ansteigende Rohr, durch welches der Dampf aus dem Siedekolben zugeleitet wird, einen silbernen Ansatz von der in Fig. 278 gezeichneten Gestalt befestigte, durch welchen der Dampf von mitgerissener Flüssigkeit befreit wird; aus dem senkrechten Rohr tritt der Dampf in den im Kalorimeter liegenden Kühler, dessen Gewichtszunahme m das Gewicht des Dampfes angibt. Ist q die im Kalorimeter gemessene Wärmemenge, t_s die Siedetemperatur, t_e die Endtemperatur des Kalorimeters, so gilt für die Verdampfungswärme l die Gleichung

$$q = ml + mc(t_s - t_e),$$

woraus sich ergibt

$$l = \frac{q}{m} - c(t_s - t_e);$$

hierbei ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, die nach S. 373 zu bestimmen ist.

Ähnlich wie der Schiff'sche Apparat wirkt der Fig. 279 abgebildete, ganz aus Glas hergestellte Apparat von Berthelot²⁾, der besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten von Wert ist; eine Erwärmung des Kalorimeters durch die Flamme kann durch Zwischenlegen von Asbestwolle und polierten Metallschirmen zwischen Kalorimeter und Ringbrenner genügend wirksam vermieden werden. Viel gefährlicher ist die Überhitzung des Dampfes durch die häufig überhitzte Flüssigkeit (Kahlenberg). Durch Verwendung von Siederleichtern, z. B. den S. 251 beschriebenen Platintetraedern, scheint diese Fehlerquelle sehr wesentlich verringert werden zu können. In vielen Hinsichten vorzuziehen ist die von

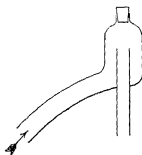


Fig. 278

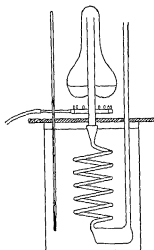


Fig. 279.

¹⁾ Lieb. Ann 234, 358 (1886).

²⁾ Berthelot, „Thermo-chem. Messungen“. Seite 63.

Kahlenberg¹⁾ vorgeschlagene elektrische Heizung der Flüssigkeit (Fig. 280). Der Dampfentwickler wird besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten in Asbestwolle eingepackt. Die überdestillierte Flüssigkeitsmenge beträgt je nach den besonderen Versuchsumständen 10–30 g. Sie wird aus der Gewichtszunahme des Kondensators bestimmt.

Über ähnliche Apparate vgl. ferner Luginin²⁾.

Außer diesem Kondensationsverfahren läßt sich noch eine Verdampfungsmethode anwenden³⁾, welche darauf beruht, daß man eine gewogene Menge der Flüssigkeit in einem geeigneten Gefäß in das Kalorimeter bringt und dort verdampfen läßt. Handelt es sich um Flüssigkeiten, deren Siedetemperatur unterhalb der des Kalorimeters liegt, so



Fig. 280.

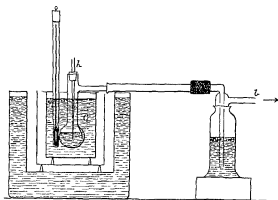


Fig. 281.

braucht man nur das Verdampfen durch einen eingeschalteten Hahn zu regeln. Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen bis 50° oder 60° verdampfen noch schnell genug in einem Luftstrom, um auf diese Weise untersucht zu werden, indem man sie in eine Art dünnwandiger Waschflasche bringt, welche in das Kalorimeter gesenkt wird.

Auch kann man die Siedetemperatur durch Anwendung einer Luftpumpe bedeutend herabsetzen; man verfährt dann so, daß man ein die Flüssigkeit enthaltendes gewogenes Kolbchen durch ein Schliffstück mit einer Luftpumpe unter Zwischenschaltung eines Windkessels verbindet⁴⁾;

¹⁾ Journ. phys. chem. 5, 215 (1901). Hier zahlreiche Zitate

²⁾ Ann. chim. phys. (7) 7, 281 (1896).

³⁾ Vgl. z. B. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 787 (1893); Dieterici, Wied. Ann. 37, 494 (1889)

⁴⁾ Kommt es auf Kenntnis des Druckes an, so sind die Angaben auf S. 262 zu beachten.

zweckmäßig ist auch die Einschaltung einer Vorrichtung zur Verdichtung der Dämpfe durch Anwendung von Kälte oder chemischen Absorptionsmitteln. Um das unter solchen Umständen leicht auftretende Stoßen zu vermeiden, wird man gut tun, einen ganz geringen Luftstrom mittels einer Kapillare durch die Flüssigkeit zu leiten. Der Apparat erhält dann die Form, welche in Fig. 281 schematisch angegeben ist; C ist das Kalorimeter, in welchem sich das Kolbchen mit der Kapillare h befindet; bei l ist die Luftpumpe angesetzt. Man hat dafür zu sorgen, daß das Dampfrohr etwa 1 cm weit ist, da sonst die Verdampfung sehr verlangsamt wird.

Durch diese Methoden erhält man die Verdampfungswärme unterhalb der gewöhnlichen Siedetemperatur; man berechnet sie für die Mitteltemperatur des Kalorimeters und wendet zweckmäßig den Rumfordschen Kunstgriff (S. 364) an. Die Verdampfungswärme ist eine Funktion der Temperatur und nimmt antitab zu dieser nahezu linear ab, so daß man hat $l_t = l_0 - kt$, wo l_0 für 0° , l_t für t° gilt und k ein von der Natur der Flüssigkeit abhängiger Koeffizient ist.

Zur elektrischen Bestimmung der Verdampfungswärme wird die betreffende Flüssigkeit zum Siedepunkt erwärmt, etwa in einem Dampfmantel derselben Substanz, und durch Zuführung elektrischer Energie verdampft; man hat dann nur durch Wägen die verdampfte Menge und die Stromenergie zu messen¹⁾. Diese elektrischen Methoden gewinnen sehr an Bequemlichkeit, wenn der Heizdraht aus einem Material besteht, dessen Widerstand von der Temperatur unabhängig ist²⁾ (z. B. Konstantan).

Indirekte Bestimmung der Verdampfungswärme. Mit Hilfe der bekannten Clapeyronschen Formel läßt sich die Verdampfungswärme aus der Siedetemperatur, deren Druckkoeffizienten und den Räumigkeiten von Flüssigkeit und Dampf berechnen.

Ähnlich kann man nach Arrhenius-Beckmann die Verdampfungswärme aus dem Siedepunkt, dessen Erhöhung durch Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes, und der Molarkonzentration des letzteren be-

¹⁾ Vgl. Griffiths, Phil. Trans 186, A. 261 (1895), Phil. Mag. 41, 1 (1896); Marshall u. Ramsay, daselbst 41, 38 (1896) u. 43, 27 (1897); F. Henning, Ann d. Phys. 21, 849 (1906); E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Journ. phys. Chem. 11, 553 (1907); Nagornow u. Rotinjan, Zeitschr. f. physik. Chem. 77, 700 (1911), vgl. hierzu oben S. 375.

²⁾ Über Untersuchung von Metallen durch Verdampfen auf der Anode einer Entladungsröhre vgl. Wehnelt u. Musceleanu, Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 1032 (1912)

rechnen¹⁾. Betreffs Ausführung der Bestimmung vgl. ferner das Kapitel über Molargewichtsbestimmungen, sowie das S 248 über Siedepunktsbestimmungen Gesagte.

Verdampfungswärme von Gemischen. Man verfährt wie bei einheitlichen Flüssigkeiten, muß aber, falls nur ein Teil des Materials zur thermischen Wirkung kommt, außer dessen Menge auch seine Zusammensetzung ermitteln

Lösungswärme. Flüssige und feste Körper, letztere im Zustande eines möglichst feinen Pulvers, werden auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht und dann in dem Wasser desselben oder einer anderen Flüssigkeit, eventuell innerhalb einer Reaktionskammer (siehe S. 387) aufgelöst. Am bequemsten erreicht man dies häufig dadurch, daß man die Stoffe in gewogene dünnwandige Glaskugeln oder Zylinder einschmilzt, diese in das Kalorimeter einsenkt und nach erfolgtem Temperatureausgleich zertrümmert, um den Inhalt zur Lösung zu bringen. Dies Verfahren versagt zuweilen in solchen Fällen, wo die Reaktion sehr heftig ist, doch kann man sich da häufig durch die Anwendung mehrerer kleiner Substanzkugeln, oder durch Einwickeln des Stoffes in Seidenpapier helfen; geht das nicht, so hat man je nach der Natur des Falles auf andere Weise für eine langsame und regulierbare Wechselwirkung zwischen der Substanz und der Flüssigkeit Sorge zu tragen. Ferner ist die Methode nicht anwendbar, wenn es sich um Salze handelt, die, wie wasserfreies Natrium- und Magnesiumsulfat, unter solchen Umständen zu harten Kuchen zusammenbacken, welche sich dann nur äußerst langsam lösen. Solche Salze bringt man in ein Wägegglas, welches man nach Art der Pfefferbüchsen mit einem grobmaschigen Sieb²⁾ versieht, und streut das Pulver in möglichst verteiltem Zustande in das Wasser, wodurch das Zusammenbacken völlig vermieden werden kann³⁾

Gase leitet man unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters, wobei man je nach der größeren oder geringeren Leichtigkeit der Absorption für eine entsprechend ausgiebige Berührung, insbesondere durch die Bildung kleiner Blasen, Anwendung von Schlangenhöfen (vgl. S. 284), Sorge zu tragen hat. Die Bestimmung der gelösten Menge wird wohl

¹⁾ Vgl. hierüber Roloff, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 7 (1893); Beckmann, Fuchs und Gernhardt, daselbst 18, 473 (1895).

²⁾ Als Siebstoff eignet sich die in beliebiger Maschenweite erhaltliche seidene „Müllergaze“.

³⁾ Über Anordnungen für größere Genauigkeit (0,5 ‰) vgl. Cohen und andere, Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 305 (1922); 93, 385 (1919); 112, 141 (1924).

fast ausnahmslos durch die Analyse des Kalorimeterinhaltes erfolgen; daher ist es ohne Bedenken, wenn etwas Gas ungelöst entweicht. Denn der einzige Fehler, welcher dadurch bedingt wird, ist die Mitführung einer entsprechenden Menge Wasserdampf, dessen latente Wärme dem Kalorimeter verloren geht; doch ist, wie man sich durch Rechnung überzeugen wird, dieser Fehler meist verschwindend klein; er kann dadurch vermindert werden, daß man das Gas vorher mit Wasserdampf belädt.

In theoretischer Hinsicht ist die sogenannte „letzte Lösungswärme“, d. h. die Lösungswärme in der gesättigten Lösung, von Wichtigkeit. Man bestimmt sie entweder mittelbar dadurch, daß man die Lösungswärmen ermittelt, welche verschiedene Mengen eines Stoffes in derselben Menge Lösungsmittel entwickeln, oder unmittelbar dadurch, daß man eine schwach übersättigte Lösung durch Berührung mit einer Spur des festen Stoffes zum Auskristallisieren bringt. Die „letzte Lösungswärme“ kann häufig bequemer aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bestimmt werden. Vgl. hierüber das Kapitel über „Löslichkeit“.

Die Lösungswärme schwer löslicher Salze ergibt sich aus der Fällungswärme, wenn die reagierenden Salzlosungen als vollständig dissoziiert angesehen werden können.

Kalorimeter mit Reaktionskammer. Chemische Vorgänge, welche ohne Berührung mit dem Wasser des Kalorimeters ausgeführt werden sollen, läßt man in einer Kammer erfolgen, welche in das Wasser versenkt ist und je nach dem besonderen Zweck aus Glas, Platin oder anderem Material besteht. Für sehr viele Zwecke kann man sich z. B. eines etwas weiten Probierrohrchens bedienen, welches durch den Deckel des Kalorimeters geführt wird. Die reagierenden Stoffe werden zunächst, in Glaskügelchen eingeschlossen oder sonst vor dem Eintritt in die Reaktion geschützt, in die Kammer gebracht; nach erfolgtem Temperaturausgleich läßt man durch Zertrümmern der Kügelchen oder sonst auf geeignete Weise den Vorgang eintreten und sorgt durch entsprechendes Rühren dafür, daß die erzeugte Wärme möglichst schnell an das Kalorimeterwasser abgeführt wird. Entwickeln sich Gase, so kann man sie mittels eines seitlichen Ansatzes durch eine im Kalorimeter liegende KuhlSchlange führen, wobei die Reaktionskammer natürlich verschlossen bleiben muß.

Reaktionen in verdünnten Lösungen. Eine große Anzahl von Vorgängen, namentlich die überaus wichtigen mit der Salzbildung zusammenhängenden, erfolgt auch in sehr verdünnten Lösungen so schnell, daß sie der kalorimetrischen Messung zugänglich sind. Der entsprechende kalorimetrische Apparat erlangt bei derartigen Versuchen eine besondere

Gestaltung durch den Umstand, daß zwei Flüssigkeitsmengen von annähernd gleichem Volum vermischt werden müssen. Die von früheren

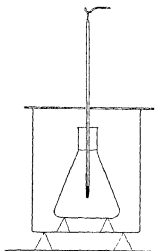


Fig. 282.

Forschern gelegentlich gehandhabte Methode, eine der beiden Flüssigkeiten in einem dünnwandigen Becher oder Kolben unterzubringen, diesen in der anderen, im Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit schwimmen zu lassen, und anzunehmen, daß nach einiger Berührung beide gleiche Temperatur haben, ist für genaue Messungen oft nicht geeignet, dann muß eine gesonderte Messung der Temperaturen beider Teile ausgeführt werden¹⁾. Siehe auch S. 390.

Die einfachste Anordnung ist die von Berthelot (l. c.). Der eine Anteil der beiden in Reaktion tretenden Flüssigkeiten befindet sich im Kalorimeter, während der andere in einer weithalsigen Flasche enthalten ist, die auf Korkschnitten innerhalb

einer spiegelnden Metallhülle steht (Fig. 282). Das eingesenkte Thermometer, das zur Beobachtung des Temperaturganges dient, kann gleichzeitig als Rührer benützt werden. Kurz vor dem Moment, wo die Flüssigkeiten vermischt werden sollen, werden Thermometer und Rührer entfernt, worauf man den Flaschenhals mit einem weichen Tuch oder einer hölzernen, mit Kork ausgelegten Zange anfaßt und gleich darauf den Flascheninhalt in einem Zuge zu der im Kalorimeter befindlichen Flüssigkeit gießt²⁾.

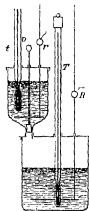


Fig. 283.

Eine bequemere und sicherere Anordnung ist von J. Thomsen angegeben. Sie besteht in einem Gefäß mit Bodenventil, welches oberhalb des Kalorimeters so angebracht ist, daß der Inhalt sich beim Luftsen des Ventils in das Kalorimeter ergießt. Es ist praktisch, dieses Gefäß aus Glas herstellen zu lassen, denn da seine Wärmekapazität nicht in Frage kommt, so sind gläserne Gefäße

nicht nur wohlfeiler, sondern häufiger — und wegen ihrer Durchsichtigkeit

¹⁾ Vgl. indessen v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 185 (1901).

²⁾ Die Schutzhülle wird meist entbehrlich, wenn man statt des Kolbens ein Dewarsches Gefäß benutzt. Natürlich muß stets bestimmt werden, wieviel von der Lösung durch Benetzung der Wände beim Umgießen zurückbleibt.

auch angenehmer — verwendbar. Der Apparat ist unter Fortlassung bekannter Teile in Fig. 283 gezeichnet; unten ist das Kalorimeter mit seinem Thermometer T und Rührer R , oben das Hilfsgefäß mit der gleichen Ausstattung t und τ , sowie dem mittels einer Glasstange betätigten Ventil v . Das obere Gefäß ist natürlich gegen den Wärmeverkehr mit der Umgebung gleichfalls durch metallene Zylinder zu schützen.

Das Wesentliche bei allen diesen Anordnungen ist die Anwendung zweier Thermometer, welche beide während des ersten Teiles der Messung abgelesen werden. Sie müssen daher nach S. 101 völlig verglichen sein. Ob die Reduktion richtig ausgeführt ist, erkennt man nach Thomsons Vorgange am besten daran, daß man die beiden Gefäße mit Wasser beschickt und die beiden Wassermassen zusammentreten läßt; die nach der untenstehenden Formel zu berechnende Wärmetönung muß Null sein, und aus den Abweichungen von diesem Wert ersieht man die Fehlergrenze der Anordnung.

Um diese Fehlerquelle nach Möglichkeit zu vermeiden, ist es gut, wenn man den Temperaturunterschied beider Flüssigkeitsmengen, sowie den Wärmeaustausch mit der Umgebung (während des ersten Teils des Versuchs) möglichst klein macht. Es ist daher ratsam, den ganzen Apparat fertig beschickt längere Zeit (über Nacht) sich selbst zu überlassen.

Die im Kalorimeter auftretende Wärmetönung ergibt sich, wenn A die Wärmekapazität der oberen, B die der unteren Flüssigkeit, t_a und t_b die entsprechenden Temperaturen, t die Endtemperatur (sämtlich korrigiert) und b die Wärmekapazität des Kalorimeters mit Zubehör ist, nach der Formel

$$q = A(t - t_a) + (B + b)(t - t_b),$$

wobei die Voraussetzung gemacht ist, daß die Wärmekapazität des Reaktionsproduktes gleich der Summe der Wärmekapazitäten A und B der beiden Lösungen vor der Reaktion ist. Für A und B wird (S. 360) gewöhnlich die Wärmekapazität (oder das numerisch gleiche Gewicht) des Lösungswassers oder eines dem Volum der Lösung gleichen Volums Wasser gesetzt. Beide Annahmen treffen um so mehr zu, je verdünnter die Lösungen sind.

Mit Hilfe der obigen Versuchsanordnungen kann man sehr viele rasch ablaufende Reaktionen in verdünnten Lösungen untersuchen: Neutralisations-, Fällungs-, Oxydations-, Verdünnungswärmen usw. Die elektrolytische Dissoziationswärme schwacher Säuren bestimmt man in der obigen Anordnung, indem man von der direkt gemessenen Neutralisationswärme mit einer starken Base (etwa NaOH) die Bildungswärme von Wasser aus seinen Ionen H und OH (13,7 Cal.) abzieht. Über

die Kompensation negativer Wärmetönungen durch elektrische Heizung vgl. u. a. H. v. Steinwehr, l. c.

Man darf nicht übersehen, daß durch die Anwendung zweier Thermometer eine Verdoppelung der Thermometerfehler bedingt wird. Es ist deshalb, wenn die Dimensionen der Apparate das nicht verbieten, sehr zweckmäßig, das zweite Gefäß durch eine in die erste Flüssigkeit eingesetzte Pipette zu ersetzen, deren Auslaufrohr zunächst nach oben und dann wieder nach unten abgebogen ist. Die Mischung erfolgt dann durch leichtes Blasen in das obere Ansatzrohr¹⁾.

Verbrennungswärme. Das beste Verfahren zur Bestimmung von Verbrennungswärmen besteht in der von Berthelot eingeführten Verbrennung mit auf 25 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäß. Das Verfahren war durch die Kostbarkeit des Apparates, der mit Platin ausgekleideten „kalorimetrischen Bombe“ lange nahezu unzugänglich; nachdem aber Mahler die Platinauskleidung durch eine solche von Email ersetzt hat, ist der Apparat allgemeiner Anwendung fähig.

Neuerdings hat W. A. Roth²⁾ den Kruppschen „nichtrostenden“ Stahl für solche Bomben verwendet und gefunden, daß dieses Material sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit auch gegen die Verbrennungsprodukte vorzüglich eignet, sofern keine Halogene vorhanden sind. Man hat hier auch den Vorteil, daß nur ein Konstruktionsstoff verwendet wird, so daß die Ermittlung der Wärmekapazität aus dem Gewicht keine Unsicherheit enthält. Die Form des Instrumentes ist dieselbe, die Langbein der alten Berthelotbombe gegeben hat, und die schon lange in der Praxis eingeführt ist. Die spezifische Wärme dieses Stahles beträgt 0,1163. Roth³⁾ hat auch neuerdings eine wesentlich kleinere Form für geringe Substanzmengen konstruiert. Gleichfalls hat sich nach Roth die Auskleidung der Bombe mit Bromsilber bewährt.

Der Sauerstoff wird am bequemsten in stählernen Flaschen auf 100 Atmosphären verdichtet angewendet, wobei man zwei Flaschen an ein T-Rohr setzt, so daß, wenn der Druck in der einen unter 25 Atmo-

¹⁾ v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 189, 1901 (Nachtrag)

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 537 (1921). Diese Apparate sind zu beziehen von F. Hugershoff in Leipzig, die ältere Konstruktion auch von Julius Peters, Berlin, Turmstraße. Über eine andere geeignete Legierung vgl. Parr, Journ. Am. Chem. Soc. 37, 2515 (1915).

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 417 und 607 (1924); s. ferner v. Wartenberg u. Husen, zit. bei Roth. Eine Mikrobombe, welche ins Eiskalorimeter (s. d.) eingeführt werden kann, haben Padoa u. Foresti (Gazz. 53, 493, 1923) angegeben. Alle drei Formen liefert F. Hugershoff, Leipzig

sphären gefallen ist, man die Füllung bis auf diesen niederen Druck beginnt und aus der zweiten, frischen Flasche bis auf 25 Atmosphären erganzt (Stohmann).

Die zu verbrennende Substanz wird, wenn sie fest ist, mittels einer kleinen Presse (Pastillenpresse) der Apotheken in die Gestalt von Scheibchen gebracht. Flüssigkeiten werden in Ballons aus Kollodium eingeschlossen oder man bedeckt das Platinschalchen der Bombe (vgl. Fig. 284) mit einem Stück Cellonpapier, das im Handel erhältlich ist, dichtet vorher durch Bestreichen des ebenen Randes mit gewogenen Mengen Vaseline und legt zwischen diesen und den Deckel einen Baumwollfaden, der am Zünddraht befestigt wird. Die Verbrennungswärme der Vaseline beträgt rund 11,1 Cal. pro Gramm, die des Cellons etwa 4,4¹⁾

Die Berthelotsche Bombe (Fig. 284) resp. die Mahleische „Granate“ enthält im Innern eine an einem starken Trager von Platin befestigte Schale von gleichem Metall, in welche die Substanz kommt. Dieser Träger ist am Deckel befestigt; von demselben, aber gegen elektrische Leitung isoliert, geht ein zweiter Platinstab bis in die Nahe der Schale, und zwischen beide Stäbe wird ein Stückchen haarfeinen Eisendrahtes befestigt, welcher zur Zündung dient, indem er mittels eines elektrischen Stromes gluhend gemacht wird.

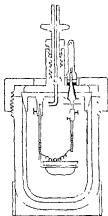


Fig 284

Durch den Deckel geht ferner mittels einer Stopfbuchse eine der Länge nach durchbohrte Schraube, welche am Ende ein Kegelventil trägt. Sie dient zum Ein- und Auslassen der Gase.

Das Verfahren besteht darin, daß man zunächst die gewogene Substanz in das Schalchen bringt, den Eisendraht befestigt, und nun den Deckel mittels eines zwischengelegten Bleiringes mit dem Körper der Bombe, welcher ein wenig Wasser enthält, luftdicht verschraubt. Das Schraubenventil wird durch Zurückdrehen geöffnet, mit dem Sauerstoffzylinder verbunden, und nun wird durch Öffnen des Ventils so viel Sauerstoff eingelassen, bis das Manometer 25 Atmosphären zeigt. Nun wird die „Bombe“ durch Zudrehen des Ventils verschlossen und in das Kalorimeter gebracht. Nach Ausgleichung der Temperatur²⁾ und den

¹⁾ Vgl. Roth u. Wallasch, Lieb. Ann. 407, 134 (1914) und Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie.

²⁾ Über eine Anordnung zur Prüfung, ob die Ruhung genügend kräftig wirkt, vgl. Roth, Zeitschr. f. physik. Chem 110, 57 (1924).

erforderlichen Beobachtungen über den Gang des Thermometers verbindet man den Körper des Deckels und den oben erwähnten isoliert eingesetzten Platindraht mit den beiden Polen einer kleinen Batterie (etwa 10 Volt), worauf der Eisendraht erglüht, verbrennt und durch die herabtropfenden Kugeln von weißglühendem Oxyduloxyd die Substanz (resp. den Baumwollfaden) entzündet.

Der Eisendraht, etwa 8 cm lang — Gewicht ca. 10 mg — hat eine Verbrennungswärme von 1,60 Cal. pro Gramm.

Bei der Berechnung wird wie gewöhnlich verfahren. Die große Masse der Bombe, welche aus verschiedenem Material besteht, verlangt eine möglichst sorgfältige Messung ihrer Wärmekapazität. Man kann dies empirisch tun, indem man zwei Verbrennungen derselben Substanz bei verschiedener Füllung des Kalorimeters mit Wasser ausführt. Sind diese Substanzmengen m_1 und m_2 , J_1 und J_2 die zugehörigen Temperaturerhöhungen, so gelten zunächst folgende Gleichungen

$$\frac{q_1}{m_1} = J_1(K + k_1), \quad \frac{q_2}{m_2} = J_2(K + k_2).$$

wo q_1 und q_2 die entwickelten Wärmemengen, K die gesuchte Wärmekapazität der Bombe und k_1 , resp. k_2 die Wärmekapazitäten des Kalorimeters sind. Da wegen Anwendung derselben Substanz ferner $\frac{q_1}{m_1} = \frac{q_2}{m_2}$ sein muß, so gilt $J_1(K + k_1) = J_2(K + k_2)$ und

$$K = \frac{k_2 J_2 - k_1 J_1}{J_1 - J_2}$$

Da es sich um eine Differenzbestimmung handelt, sind die Verhältnisse der Genauigkeit nicht sehr günstig, man hat daher die Versuche mehrfach zu wiederholen und das Verfahren nur in Notfällen anzuwenden.

Vorzuziehen ist die empirische Eichung mit einer zuverlässigen Normalsubstanz von bekannter Verbrennungswärme. Hierfür dient Benzoesäure (6,324 Cal. pro Gramm), in zweiter Linie Rohrzucker (3,946 Cal. pro Gramm) und Naphtalin (9,614 Cal. pro Gramm), alles in Luft gewogen. Alle drei Stoffe sind speziell für diese Zwecke bestimmt im Handel zu haben¹⁾. Endlich kann die Eichung auch durch Zuführung gemessener elektrischer Energiemengen erfolgen²⁾. Zur

¹⁾ Bei Merck in Darmstadt

²⁾ Literatur bei Roth, Lieb. Ann. 407, 112 (1914) und Verkade, Rec. Trav. Pays-Bas 41 241 (1922); 42, 105, 205 (1923). Weiteres über Korrekturen bei Präzisionsmessungen bei Verkade u. bei Roth, Lieb. Ann. 373, 249 (1910); Jaeger u. v. Steinwehr, Zeitschr. f. phys. Chem. 114, 50 (1925).

Umrechnung der Wattsekunden (Joule) auf Kalorien braucht man das elektrische Wärmeäquivalent, welches 4,184 Wattsekunden für 1 cal. 15° beträgt.

Für genaue Messungen ist es zweckmäßig, die Bombengase nach der Verbrennung gasanalytisch zu untersuchen; für diesen Zweck muß an der Bombe ein Ablaßrohr mit Ventil angebracht sein. Von anderen Korrekturen kommt noch die für Bildung von Salpetersäure aus dem in der Bombe enthaltenen gewesenen Luftstickstoff in Betracht; man spült die Bombe aus und titriert mit $\frac{1}{14,9}$ normalem Alkali. Pro Mol HNO_3 werden 14,9 Cal. entwickelt, zu ihrer Absorption bringt man vorher eine bekannte kleine Menge Wasser ein.

Will man auch den Wasserwert der entstandenen Verbrennungsgase berücksichtigen, so genügt die Berechnung aus angewandtem Druck und Bombenvolumen, wobei für je 1 Literatmosphäre 0,04 cal. anzusetzen sind, d. h. bei 25 Atmosphären und 0,4 Liter 0,4 cal.

Gase können in dem technisch üblichen Kalorimeter von Junkers¹⁾ verbrannt werden, hierbei wird die Wärme von durchströmendem Wasser aufgenommen. Man kann sie auch²⁾ in eine starkwandige Pipette bringen und elektrisch zur Explosion bringen. Die Pipette, deren Volumen bekannt ist, wird mittels Durchstromens gefüllt, wobei der Gehalt an Sauerstoff natürlich bekannt sein muß; man dreht dann die Schliche und sichert sie, setzt in das Kalorimeter ein und verfährt wie sonst.

Das Eiskalorimeter. Ein für bestimmte Zwecke sehr geeignetes Instrument ist das von Bunsen erfundene Eiskalorimeter, welches den Vorzug besitzt, sehr kleine Warmemengen noch meßbar zu machen, dagegen freilich den Nachteil umständlicher Herrichtung und Wartung. Seine Genauigkeit wird vielfach überschätzt; der relative Fehler wird dem des Flüssigkeitskalorimeters, beiderseits normale Verhältnisse vorausgesetzt, annähernd gleich sein. Der wesentlichste Vorteil des Eiskalorimeters besteht in seiner Unabhängigkeit von der Zeit; da es bei konstanter Temperatur betätigt wird, so kann der Wärmeaustausch mit der Umgebung auf Null gebracht werden, und man wird in den Stand gesetzt, sehr langsam verlaufende Wärmetönungen mit fast derselben Genauigkeit zu messen, wie augenblickliche.

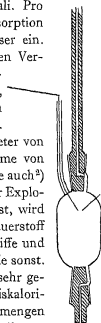


Fig. 285.

¹⁾ Zeitschr. f. Gasbel. 1893, 81; 1897, 751. Zeitschr. f. Instrum. 25, 408 (1905)

²⁾ Rumelin, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 455 (1907).

Das Bunsensche Eiskalorimeter besteht aus zwei ineinander gesetzten und verschmolzenen gläsernen Zylindern (Fig. 286), deren Zwischenraum mit Wasser und Quecksilber gefüllt ist. Das Wasser wird

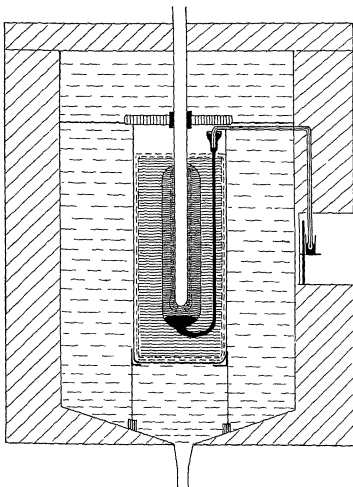


Fig. 286.

zunächst einige Zeit in einem Becherglase ausgekocht; gleichzeitig bringt man in den ringförmigen Raum des Kalorimeters etwas Wasser, welches bei umgekehrter Haltung gleichfalls im Sieden erhalten wird; schließlich taucht man das Seitenrohr des Kalorimeters in das Wasser im Becherglase und entfernt die Flamme unter dem Kalorimeter; das Wasser steigt dann luftfrei hinein. Ist das Kalorimeter mit Wasser gefüllt, wobei

regelmäßig noch eine kleine Dampf-Luftblase nachbleibt, so läßt man diese in dem schmalen Rohr aufsteigen und füllt Quecksilber hinein, während das Kalorimeter aufrecht gehalten wird. Während des Erkaltes muß man Sorge tragen, daß das Seitenrohr stets mit Quecksilber gefüllt bleibt; schließlich läßt man durch Neigen des Kalorimeters Wasser in das Seitenrohr übertreten, das man durch Quecksilber verdrängt, bis das Volum des letzteren mindestens ein Zehntel vom Volum des Wassers ist. Das Seitenrohr wird nun vom Wasser befreit, durch Erwärmen mit der Flamme getrocknet und mit trockenem Quecksilber aufgefüllt.

Alsdann wird das Kalorimeter in Eis gesetzt; nach der Abkühlung auf annähernd 0° bringt man in den inneren Zylinder eine gelegentlich zu erneuernde Kältemischung (etwa Eis und Alkohol), bis um diesen Zylinder herum ein homogener Eismantel entstanden ist, der am besten unten birnenförmig verdickt ist und die äußere Glaswand und das Quecksilber nirgends berührt. Dabei tritt ein Teil des Quecksilbers wieder aus.

Unterdessen hat man ein Gefäß aus Glas (großes Becher- oder Batterieglas), dessen Größe so bemessen ist, daß das Kalorimeter bequem darin versenkt werden kann, mit destilliertem Wasser und reinem Eis gefüllt und es durch Einstellen in eine Kältemischung an Wand und Boden mit einer dicken Schicht reinen Eises versehen. Die so hergerichtete Zelle wird in einem größeren Gefäß (einem hölzernen Zuber oder Blechbottich) mit geeignetem Deckelkasten in Filzverpackung und anderen isolierenden Hüllen fest aufgestellt, so daß sie von allen Seiten mit Eis umgeben werden kann. Das vorbereitete Kalorimeter wird, in einem übergreifenden Deckel befestigt, welcher auf das innere Gefäß paßt, in dieses versenkt, worauf das Ganze in dem größeren Gefäß vollständig in Eis verpackt wird. Vorher war die Kältemischung aus dem inneren Zylinder entfernt, und dieser zum Teil mit reinem Wasser (oder einer anderen geeigneten Substanz) gefüllt worden; auf dem Boden ist eine Auffangevorrichtung anzubringen, damit der einfallende Körper das Kalorimeter nicht beschädigt (Baumwollepfropf, Spiralfeder).

Da das Bunsensche Kalorimeter auf der Messung der durch die Schmelzung des Eises bewirkten Volumänderung beruht, so ist eine Vorrichtung anzubringen, welche diese zu bestimmen gestattet. Bunsen benutzt dazu ein im rechten Winkel gebogenes, eingeteiltes und genau kalibriertes Kapillarrohr, welches mittels eines weichen Korkstopfens in das Seitenrohr gesetzt wird, so daß der längere geteilte Schenkel horizontal liegt. Man drückt den Stopfen so tief ein, daß das Quecksilber nahe am Ende der Kapillare steht. Denn da bei Zufuhr von Wärme

und entsprechendem Schmelzen des Eises das Volum sich vermindert, so macht das Quecksilber in der Kapillare rucklauffige Bewegungen. Besser als der Korkstopfen ist ein Glasschliff mit Quecksilberdichtung (vgl. Fig. 286).

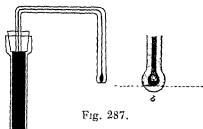


Fig. 287.

Diese ursprüngliche Anordnung hat mancherlei Mängel und ist von Schuller und Wartha durch folgende ersetzt worden. Eine starkwandige Röhre von etwa 1 mm lichte Durchmesser wird am Ende gleichförmig zugeschlossen und dann vorsichtig abgeschliffen, bis eine kleine scharfrandige Öffnung entstanden ist (Fig. 287b). Die Röhre wird dann zweimal gebogen und in dem Kalorimeter befestigt. Unter die Öffnung kommt ein gewogenes Glasschälchen mit Quecksilber. Die Messung besteht darin, daß das bei einer Reaktion eingesogene Quecksilber nicht gemessen, sondern gewogen wird, wodurch man die kapil-

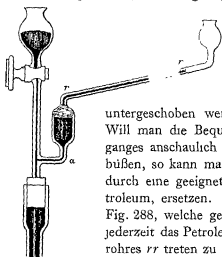


Fig. 288

laren Reibungswiderstände im Rohr, welche erhebliche Fehler verursachen können, ganz vermeidet. Bei jedem Fortnehmen des Quecksilberschalchens muß sofort ein anderes (gewogenes!) untergeschoben werden, damit keine Luft eindringt. Will man die Bequemlichkeit, den Verlauf des Vorganges anschaulich beobachten zu können, nicht einbüßen, so kann man das Quecksilber in der Kapillare durch eine geeignetere Flüssigkeit, z. B. gefarbt Petroleum, ersetzen. Man benutzt dann die Anordnung Fig. 288, welche gestattet, durch Öffnung des Hahnes jederzeit das Petroleum an das obere Ende des Skalenrohres *rr* treten zu lassen; dieses muß schräg aufwärts liegen, damit der Flüssigkeitsfaden eine gute Ablesung gewährt. Um schließlich die Vorteile beider Methoden zu vereinigen, kann man bei *a* eine Abzweigung ansetzen, an welcher durch ein Schliffstück ein Rohr wie Fig. 287 befestigt wird; damit jede der beiden Vorrichtungen selbständig gebraucht werden kann, ist an der Stelle ein Dreiwegehahn einzuschalten.

Das Kalorimeter ist gleich nach der Herrichtung nicht zu brauchen, vielmehr macht sich zunächst noch infolge der sich vollziehenden Tem-

peraturlausgleichung eine starke Bewegung des Fadens geltend, die nach einem Tage gewöhnlich zwar nicht zum Stillstande kommt, aber regelmäßig wird. Am günstigsten liegt der Fall, wenn eine langsame Volumverminderung, entsprechend einem Abschmelzen des Eises im Kalorimeter, eintritt. Man kann bei Volumverminderung durch vorsichtigen Zusatz sehr kleiner Mengen eines Salzes zu dem Eiswasser, welches das Kalorimeter umgibt, die Außentemperatur zum Sinken bringen, bis die freiwillige Bewegung des Fadens praktisch gleich Null wird. Auf andere Weise hat man diese letzte Regelung in seiner Gewalt, wenn man den messenden Teil mittels eines zweimal rechtwinklig gebogenen Zwischenstückes mit zwei drehbaren Schliffen nach oben und unten beweglich macht oder die Saugspitze mehr oder weniger tief in das Quecksilberschälchen eintauchen läßt. Da der Schmelzpunkt des Eises durch Vermehrung des Druckes sinkt, durch Verminderung desselben nicht hebt, so hat man die Möglichkeit, die Schmelztemperatur im Kalorimeter mit der seiner Hülle auszugleichen.

Um noch bessere Isolierung zu erzielen, umgibt man mitunter das eigentliche Kalorimeter noch mit einem Luft- oder Vakuummantel¹⁾.

Die Berechnung der an das Kalorimeter abgegebenen Warmemengen ist am einfachsten in dem Falle, daß man das eingesogene Quecksilber wägt: 79,67 cal. schmelzen 1 g Eis und erzeugen dadurch eine Kontraktion von $0,0906 \text{ cm}^3 = 1,231 \text{ g Hg}$. Folglich $1 \text{ cal.} = 0,01546 \text{ g Hg}$. Griffiths (1913) fand durch direkten Vergleich $0,015486$, etwas abweichend von älteren Autoren²⁾. Wendet man ein Skalenrohr an, so bestimmt man die Kalorie empirisch, indem man einen Körper von bekannter Wärmekapazität auf eine bekannte Temperatur vorwärmt und im Kalorimeter sich abkühlen läßt.

Die Ausschläge im Kalorimeter erfolgen sehr langsam, so daß ein Versuch Stunden in Anspruch nehmen kann. Jedenfalls ist so lange fortzufahren, bis das Kalorimeter sich wieder als in völlig stationärem Zustande befindlich erweist³⁾.

¹⁾ C. V. Boys, Phil. Mag. (5) 24, 214 (1887); C. Dieterici, Ann. d. Phys. 12, 154 (1903); P. Oberhoffer, Dr.-Ing.-Diss. Aachen 1907.

²⁾ Vgl. W. A. Roth, Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 441 (1908).

³⁾ Über Einzelheiten. R. Bunsen, Pogg. Ann. 141, 1 (1870); A. Schuller u. V. Wartha, Wied. Ann. 2, 359 (1877); Dieterici, Wied. Ann. 33, 417 (1888); Ann. d. Phys. 12, 154 (1903); 16, 593 (1905); Mond, Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 660 (1908); U. Behn, Ann. d. Phys. 16, 653 (1905); O. Richter, Zeitschr. f. Instrum. 32, 177 u. 234 (1912). Statt Wasser kann auch eine andere Substanz von genügender Zuverlässigkeit dienen, z. B. für Zimmertemperatur Essigsäure (Visser, Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 767, 1892).

Dampfkalorimeter. Der Körper wird an einer empfindlichen Wage aufgehängt und austariert. Man läßt in ein ihn umgebendes Metallgefäß rasch Wasserdampf Zutreten und bestimmt die auf dem Körper kondensierte Wassermenge durch Wagung. Aus der Verdampfungswärme des Wassers ergibt sich dann die Wärmekapazität des Körpers¹⁾.

Die Umkehrung dieses Prinzips liegt der Methode der Verdampfung von flüssiger Luft zugrunde. Dies Verfahren gestattet, wenn auch nicht sehr genau, so doch bequem die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen zu messen. Man bestimmt die infolge der Einbringung des Körpers verdampfte Menge flüssiger Luft in einem Vakuumgefäß durch Differenzwägung²⁾, oder indem man das Volumen des aufgefundenen Gases mißt³⁾. Die Verdampfungswärme flüssiger Luft hängt von ihrer Zusammensetzung ab, sie beträgt rund 50 cal. pro Gramm; besser wird es sein, sich auf die bekannte spezifische Wärme eines Vergleichskörpers zu beziehen⁴⁾.

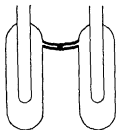


Fig. 289.

Ausdehnungskalorimeter. Statt der Schmelzvolumänderung kann man auch andere Volumeffekte zur Messung von Wärmemengen verwenden. So hat Schottky nach einer Idee von Favre und Silbermann ein gut isoliertes Gefäß von der Form eines Eiskalorimeters mit Pentan beschickt und dessen durch die Wärmezufuhr bewirkte Ausdehnung gemessen.

Auch hier ist empirische Eichung nötig. Derartige Anordnungen, die mit Gasen statt Flüssigkeiten beschickt sind, eignen sich zur Bestimmung kleiner Wärmedifferenzen. Man schaltet dann zwei solche Gefäße gegeneinander und bringt in das Verbindungsrohr einen beweglichen Index (Quecksilbertropfen). So erhält man ein Differentialkalorimeter gemäß dem Schema in Fig. 289. Das Gas kann man durch eine leicht verdampfende Flüssigkeit ersetzen (vgl. oben unter „Dampfkalorimeter“). In beiden Fällen spielt aber die Wärmekapazität des Gefäßes eine relativ große Rolle⁵⁾.

¹⁾ Vgl. Joly, Proc. Roy. Soc. 41, 352 (1886); 47, 218 (1889); R. Bunsen, Wied. Ann. 31, 1 (1887).

²⁾ C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. 20, 423 (1906).

³⁾ Vgl. J. Dewar, Chem. News 92, 181 u. 193 (1905).

⁴⁾ Über andere Anwendung dieses Prinzips vgl. F. Neesen, Ann. d. Phys. (3) 39, 831 (1890); Phys.-Ztg. 12, 1073 (1911); Verh. d. Phys. Ges. 13, 1023 (1911).

⁵⁾ Eine besonders empfindliche Form, bei der die Wärmeentwicklung auf einer Seite durch elektrische Heizung auf der anderen Seite kompensiert wird, hat Duane angegeben: Am. Journ. Soc. 31, 257 (1911); Ref. Instrum. K. 31, 250 (1911).

Vierzehntes Kapitel

Elektrische Messungen. Allgemeines. Technisches

Elektrische Größen und Einheiten. Alle elektrischen Größen lassen sich als Funktionen zweier Faktoren der elektrischen Energie: der Elektrizitätsmenge und der Potentialdifferenz (der elektromotorischen Kraft, des Spannungsabfalls¹⁾) ausdrücken, und alle elektrischen Messungen laufen in letzter Instanz auf die Bestimmung dieser Größen hinaus. Doch ist es in vielen Fällen möglich, durch Messung anderer abgeleiteter Größen bequemer zum Ziel zu gelangen, und von diesen spielen die wichtigste Rolle:

die Stromstärke = $\frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Zeit}}$; der Widerstand
 $= \frac{\text{Potentialdifferenz}}{\text{Stromstärke}}$, sowie deren reziproker Wert, die Leitfähigkeit
 $= \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Potentialdifferenz}}$.

¹⁾ Zur Unterscheidung der Ausdrücke: Potentialdifferenz, Spannungsabfall, elektromotorische Kraft – welche Größen gleicher Dimension sind – mögen folgende Auseinandersetzungen dienen

Die Potentialdifferenz (oder Spannung oder Spannungsdifferenz) zwischen a und b ist gleich der Differenz Potential von a minus Potential von b (Vorzeichen beachten!)

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten eines homogenen stromdurchflossenen Leiters soll speziell mit dem Ausdruck Spannungsabfall (oder Potentialabfall) bezeichnet werden. Ein Spannungsabfall zwischen zwei Punkten ab besteht nur während des Stromes und ist gleich dem Produkt: Widerstand ab mal Stromstärke in der Richtung $a \rightarrow b$ (Vorzeichen beachten!). Der Spannungsabfall innerhalb eines aus mehreren homogenen Stücken ab, bc, cd zusammengesetzten Leiters ad ist gleich der Summe der Spannungsabfälle $a \rightarrow b, b \rightarrow c, c \rightarrow d$, also gleich dem Produkt. Gesamtwiderstand ad mal Stromstärke $a \rightarrow d$.

Die elektromotorische Kraft (abgekürzt E. K.) innerhalb eines Leiters ab ist gleich der Potentialdifferenz ab , falls kein Strom durch den Leiter fließt. Ist ein Strom vorhanden, so ist die E. K. gleich der Potentialdifferenz ab (Vorzeichen beachten!) minus gesamter Spannungsabfall zwischen a und b (Vorzeichen beachten!) oder minus das Produkt Gesamtwiderstand ab mal Stromstärke $a \rightarrow b$ (Vorzeichen beachten!).

Zwischen zwei Punkten ab eines Leiters kann nur dann eine Potentialdifferenz bestehen, wenn zwischen a und b eine E. K. vorhanden ist, oder wenn der Leiter von einem Strom durchflossen wird.

In ungeschlossenen und stromlosen Leitern ist die E. K. gleich der Potentialdifferenz. In geschlossenen Kreisleitern ist die algebraische Summe der elektromotorischen Kräfte und des gesamten Spannungsabfalls gleich Null.

Etwas abweichend lauten die vom „Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen“ in Vorschlag gebrachten Bezeichnungen und Definitionen

Die Bedeutung dieser abgeleiteten Größen liegt zum Teil in ihrer theoretischen Wichtigkeit (z. B. Leitfähigkeit), zum Teil darin, daß sie sich leichter unmittelbar messen lassen (Stromstärke durch Galvanometer resp. Tangentenbusssole), oder leichter herstellen und aufbewahren lassen (Widerstand).

Die Einheiten der Faktoren der elektrischen Energie sind so gewählt, daß die Einheit der elektrischen Energie gleich 1 Joule = 10^7 Erg ist. Die theoretische Definition der Faktoren ist auf einem ziemlich umständlichen und nichts weniger als einwandfreien Wege bewerkstelligt worden; uns interessiert hier ausschließlich das praktische Ergebnis.

Die Einheit der Elektrizitätsmenge — das Coulomb — ist durch internationale Vereinbarung dahin festgelegt, daß sie aus einer Silbernitratlösung beim Innthalten gewisser Bedingungen 0,0011180 g Silber ausscheidet. Der mittlere Fehler, mit dem eine Elektrizitätsmenge reproduziert werden kann, beträgt etwa $\pm 0,03\%$. Die wahrscheinliche Abweichung vom „theoretischen“ Coulomb ist kleiner als der obige mittlere Fehler der Reproduzierbarkeit.

Die Einheit des Widerstandes — das Ohm — ist international durch den Widerstand definiert, den eine prismatische Quecksilbersäule konstanten Querschnittes von 106,300 cm Länge und 14,4521 g Masse bei 0° hat. Das Ohm läßt sich innerhalb $\pm 0,001\%$ reproduzieren. Das internationale Ohm ist wahrscheinlich um $0,02\%$ größer als das „theoretische“, doch ist dieser Unterschied mit einem möglichen Fehler von $\pm 100\%$ behaftet.

Unter dem spezifischen Widerstand (σ) versteht man den Widerstand eines in der Richtung der Achse durchflossenen geraden Prismas von 1 cm Länge und 1 cm² Basisfläche. Der Widerstand eines der Länge nach stromdurchflossenen Prismas von der Länge l cm, dem Querschnitt q cm² und dem spezifischen Widerstand σ beträgt $\sigma \cdot \frac{l}{q}$ Ohm. Das Reziproke des spezifischen Widerstandes heißt die spezifische Leitfähigkeit (κ) und ist wie jener eine Materialkonstante. Die Zahlenwerte der Metalle hängen stark von der Reinheit ab. Bei 20° hat $\sigma \cdot 10^4$ etwa folgende Werte:

Aluminium	0,030	Nickel	0,12
Blei	0,21	Platin	0,103
Kadmium	0,076	Silber	0,0165
Eisen	0,100	Gold	0,023
Kupfer	0,0173	Wolfram	0,055

Zink	0,059	Manganin	0,42
Messing (66 % Cu) .	0,063	Neusilber	0,30
Bronze	0,18	Nickelin	0,33
Konstantan	0,49		

Die Einheit der Potentialdifferenz — das Volt — wird als diejenige Potentialdifferenz definiert, welche an den Enden eines Ohms vorhanden sein muß, damit ein Coulomb pro Sekunde durch diesen Widerstand fließt. Das internationale Volt ist mithin eine abgeleitete Einheit und der mittlere Fehler der Reproduzierbarkeit kann nicht kleiner als der des weniger gut definierten Faktors, des Coulombs sein, er beträgt mithin etwa $\pm 0,03\%$ ¹⁾. Das internationale Volt stimmt mit dem theoretischen innerhalb etwa $\pm 0,06\%$ überein.

Über die Einheit der Stromstärke — das Ampere — gilt dasselbe, was über das Coulomb gesagt wurde, da die Zeit sich praktisch fehlerfrei messen läßt.

Die Einheiten der elektrischen Energie — das Voltcoulomb — und der elektrischen Leistung — das Voltampere — stimmen nach obigem innerhalb etwa $\pm 0,08\%$ mit dem Joule ($= 10^7$ Erg) und Watt ($= \frac{10^7 \text{ Erg}}{\text{Sekunde}}$) überein.

Der mittlere Fehler, mit dem sämtliche elektrischen Größen relativ gemessen, d. h. unter sich und mit willkürlichen Einheiten verglichen werden können, beträgt im günstigsten Fall $\pm 0,0001\%$.

Da von allen elektrischen Größen Widerstände am leichtesten gemessen und verglichen werden können, so werden in praxi alle Messungen direkt oder indirekt auf Widerstandsmessungen und -vergleichen zurückgeführt.

Die dekadisch abgeleiteten Hilfseinheiten werden in der üblichen Weise durch Vorsetzen der Wörter Milli (10^{-3}), Mikro (10^{-6}), Kilo (10^3), Mega (10^6) usw. gekennzeichnet. Häufig benutzt werden auch die Größen Amperestunde = 3600 Coulomb, Wattstunde = 3600 Joule und das elektrochemische Äquivalent F^2) = $96,50 \cdot 10^3$ Coulomb.

¹⁾ In Wirklichkeit lassen sich jetzt Potentialdifferenzen mit Hilfe von „Normalelementen“ mit einer weit größeren Genauigkeit, nämlich bis auf etwa $\pm 0,005\%$, bequem reproduzieren. Es wäre daher besser, wenn man Ohm und Volt als primäre, und das Coulomb als abgeleitete Einheit definierte.

²⁾ Sprich nicht „Farad“, sondern „Ef“ Farad ist die Einheit der elektrostatischen Kapazität; es hat die Dimension einer Länge, F die einer Elektrizitätsmenge pro Mengeneinheit.

Stromquellen. Die ausgiebigste, zweckmäßigste und konstanteste Stromquelle sind Bleiakkumulatoren¹⁾, doch setzen sie eine elektrische Anlage zum Laden voraus.

Die braune Superoxydelektrode ist der positive, die graue Bleielektrode der negative Pol. Die Anzahl der Bleielektroden ist fast immer um eine größer als die der Superoxydelektroden. Die E. K. eines frisch geladenen Akkumulators beträgt 2,2–2,5 Volt, sinkt jedoch bei Stromschluß bald auf etwa 2 Volt, wo sie längere Zeit konstant bleibt. Nach längerem Nichtgebrauch steigt die E. K. meist ein wenig. Die Elektrizitätsmenge, die ein Akkumulator liefern kann, beträgt rund 0,04 Amperestunden pro cm² projizierte Bleisuperoxydoberfläche und ist um so größer, je langsamer die Ladung und Entladung stattfindet. Die geringste Lade- oder Entladezeit ist etwa vier Stunden, d. h. die maximale Stromstärke, welche ein Akkumulator beim Laden oder Entladen ohne Schaden verträgt, ist 0,01 Ampere pro cm². Akkumulatoren sollen nicht unter 1,7 Volt entladen werden, vor allem nicht längere Zeit im entladene Zustand belassen werden. Das spezifische Gewicht der Säure eines geladenen resp. frisch zusammengestellten Akkumulators beträgt etwa 1,18, nach dem Entladen etwa 1,15. Will man die Säure aus Wasser und konzentrierter Säure ($d = 1,84$) neu herstellen, so kann man das Abmessen oder Abwägen dadurch ersparen, daß man zu einer beliebigen Wassermenge die Säure unter Umrühren mit einem Thermometer maßig rasch eingießt, bis die Temperatur 65° beträgt. Die Konzentration pflegt dann sehr nahe richtig zu sein. Die Säure soll vor allem eisenfrei sein und die Platten mindestens 1 cm überdecken. Beim Laden wird der positive Pol des Akkumulators resp. der Batterie mit dem positiven Pol der Stromquelle, der negative Pol mit dem negativen Pol unter Zwischenschaltung eines Widerstandes (s. w. u.) und eines Strommessers verbunden und der Widerstand so einreguliert, daß die gewünschte Stromstärke durchgeht. Um (z. B. bei Lichtanlagen) die Pole zu unterscheiden, verbindet man sie mit einem Fließpapierstreifen, der mit einer phenolphthaleinhaltigen Glaubersalzlösung getränkt ist; am negativen Pol rötet sich das Papier. Geladen wird gewöhnlich bis zur kräftigen Gasentwicklung, bei frisch zusammengestellten und bei längere Zeit entladene Akkumulatoren muß nach Beginn der Gasentwicklung noch längere Zeit mit der Hälfte des Maximalstroms weiter

¹⁾ Bezugsquellen: Gottfried Hagen, Kalk bei Köln; Varta, Akkumulatoren-Ges. m. b. H., Berlin, Luisenstr. 21. – Billige transportable Akkumulatoren liefert Fr. Lüscher in Dresden. Im Handel erhält man Akkumulatoren auch mit Gefäßen aus Hartgummi oder Cellon.

geladen werden. Um das lästige Verspritzen der Säure während der Gasentwicklung zu verhindern, ist es gut, über die Säure eine Schicht Paraffinol zu gießen. Wenn im Laufe der Zeit das ursprüngliche Niveau sinkt, braucht dann nur destilliertes Wasser nachgefüllt zu werden. Kurzschlüsse durch abfallende Superoxydschichten oder durch Verbiegen der Platten sind sofort zu entfernen, worauf man den Akkumulator alsbald aufladet¹⁾.

Neuerdings sind die Nickelakkumulatoren in Gebrauch gekommen. Die mit ihnen gemachten Erfahrungen genügen noch nicht, um zu zeigen, ob sie den Bleiakkulatoren vorzuziehen sind²⁾.

Von primären Elementen kommen für einigermaßen starke konstante Ströme (0,01 Ampere pro cm^2 der positiven Elektrode) die sog. Cupron-Elemente in Betracht³⁾, deren negativer Pol aus amalgamiertem Zink, deren positiver Pol aus Kupferoxyd resp. Oxydul besteht, die in Natronlauge tauchen. Die normale E. K. beträgt 0,85 Volt; die Kapazität 0,2 Amperestunden pro cm^2 der positiven Elektrode. Die Kupferoxydulelektrode kann an der Luft regeneriert werden.

Für alle Zwecke, bei denen schwächere Ströme (bis zu 0,1 Ampere) benutzt werden können, sind Braunsteinelemente nach Leclanché die zweckmäßigsten. Man erhält sie in verschiedenen Formen im Handel und wendet am besten solche an, bei denen die Braunsteinfüllung erneuert werden kann, sei es in Gestalt von geformten Stücken, die an der leitenden Kohleplatte mit Gummiringen befestigt werden, oder in Gestalt eines Gemenges aus Brocken von Braunstein und Koks, in welches man die Kohleplatte steckt. Die Salmiaklösung soll nicht gesättigt sein; 20 % sind ein zweckmäßiger Gehalt. Haben sich viel Kristalle von Chlorzinkammoniak angesetzt, so fugt man zweckmäßig ein wenig Salzsäure zu, worin sie sich bald auflösen; ein Überschuß der Säure ist zu vermeiden, da er das Zink auflösen würde. Die E. K. ist 1,2–1,4 Volt; sie bleibt bei geringer Beanspruchung des Elements (einige Hundertstel Ampere) recht konstant und stellt sich auch nach stärkeren Strömen in der Ruhe bald wieder her.

¹⁾ Über Verhalten und Spannung bei sehr tiefen Temperaturen vgl. Vinal u. Altrup, ref. Physik Ber. 3, 672 (1922).

²⁾ Eine Untersuchung über ihr Verhalten bei Faust, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 161 (1907) – Edison-Akkumulatoren (Nickel-Eisen) liefern die Deutsche Edison-Akkumulatoren-Co., Berlin, Dorotheenstr. 35, und die Physikalischen Werkstätten in Göttingen

³⁾ Lieferanten Umbreit u. Matthes, Leipzig. Über Behandlung vgl. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 469 (1900).

Die Leclanché-Elemente sind auch in Form von gebrauchsfertigen Trockenzellen käuflich. Leistungsfähigkeit und Ökonomie schwanken bei den verschiedenen Fabrikaten relativ wenig¹⁾.

Für höhere Spannungen kann man die in Radiogeschäften erhältlichen „Anodenbatterien“ benutzen, die aus Leclanché-Zellen zu Seilen von 20–90 Volt zusammengesetzt sind. Sie haben zwar den Nachteil aller Leclanché-Zellen kleiner Abmessung, daß sie in einigen Monaten auch ungebraucht an Spannung verlieren und nicht aufgeladen werden können, sind aber auch verhältnismäßig wohlfeil (etwa 5–10 Mark).

Für den gleichen Zweck eignen sich noch besser Kleinakkumulatoren von etwa 1 Amperestunde Kapazität, die im Handel zu haben sind, in größeren Mengen aber besser direkt von den Fabriken²⁾ bezogen werden. Man verbindet sie am besten direkt durch Bleilötung und isoliert sie serienweise auf Brettern durch Eingießen in Paraffin zu etwa ein Viertel ihrer Höhe³⁾. Batterien aus kleiner Weston-Elementen (vgl. Kap 15) nach Fr. Kruger⁴⁾ sind im Handel zu haben, sie vertragen nur etwas geringere Stromentnahme, sind aber sehr konstant.

Leitungen, Schlüssel, Klemmschrauben. Zu elektrischen Leitungen dient meist Kupferdraht, blank, oder mit Seide oder gewachster Baumwolle besponnen⁵⁾. Je nachdem man stärkere oder schwächere Ströme zu leiten hat, wählt man den Draht entsprechend stark; für 10 Ampere genügt ein Durchmesser von 1,5 mm, für ein Ampere 0,3 mm. Dünnerer Draht als 0,3 mm ist nicht bequem zu Leitungen anzuwenden, weil die Klemmschrauben dünneren Draht oft schlecht fassen.

Für biegsame Verbindungen wendet man Kabellitze resp. „Klingelschnur“ an, deren Enden man an kurze, dickere Kupferdrähte oder kleine „Kabelschuhe“ (vgl. Fig. 290) lötet; denselben Dienst leisten zu engen

¹⁾ Normale „Taschenbatterien“ vertragen etwa 0,2 Ampere und leisten 0,5 bis 1 Wattstunde.

²⁾ Vgl. S. 402, Anm.

³⁾ Über fertige Batterien und Anleitung zur Herstellung vgl. Zehnder, Ann. d. Physik (3) 49, 556 (1916); Feußner, Voits Samml. elektrotechn. Vorträge I. Heft 3.

⁴⁾ Physik. Zeitschr. 7, 182 (1906). Zu haben bei Spindler u. Hoyer in Göttingen. Bezüglich anderer Anordnungen vgl. etwa Herweg, Physik Zeitschr. 7, 663 (1906).

⁵⁾ Die Umspinnung kann mit gutem Erfolge durch Überziehung mit Isolationsmasse ersetzt werden, wie bei dem „Emailldraht“, erhältlich bei der Allg. Elektr.-Gesellschaft, Berlin oder der Heiz- und Widerstandsgesellschaft in Menden (Kr. Iserlohn). – Eine einfache Laboratoriumsanordnung zum Umspinnen bei Benedicks, Physik. Zeitschr. 11, 253 (1910).

Spiralen aufgewundene Drähte oder mehrere umeinandergewundene ganz dünne Drahte, deren Enden an dickeren Kupferdraht angelötet werden.

Die Verbindung mehrerer Drähte bewirkt man, wenn sie dauernd sein soll, durch Loten, und zwar meist mit Weichlot (s. u.). Da solche Lötungen alsbald locker werden, wenn sie sich mit Quecksilber amalgamieren, so gewöhne man sich daran, die Lotstellen nach ihrer Herstellung sofort mit irgendeinem Firnis (Spirituslack, Zaponlack usw.) oder mit passendem Gummischlauch zu überziehen, um dieser bei elektrischen Messungen stets nahelegenden Gefahr vorzubeugen.



Fig. 290

Lösbare Verbindungen werden mit Klemmschrauben bewirkt, welche in sehr mannigfaltiger Gestalt in den Handel kommen. Für kleinere Apparate ist die von Ludwig angegebene und

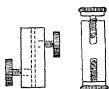


Fig. 291.

Fig. 292.

beistehend (Fig. 291) in natürlicher Größe gezeichnete Form recht zweckmäßig. Man achte beim Einkauf darauf, daß beim Niederschrauben die Querbohrung völlig geschlossen wird, da sonst namentlich dünnere Drähte schlecht gefaßt werden. Sehr bequem ist in dieser Hinsicht die in Fig. 292 abgebildete Form, die dünne, dicke und flache Drähte gleich gut faßt.

Grobe Abzweigungen an blanken Drähten lassen sich bequem verlegen mittels einer in eine Papierklammer eingelegten Blechzunge (Fig. 293). Wenn der Draht einige Zentimeter hinter der Lotstelle elektrisch isoliert, aber thermisch in Kontakt mit der Blechzunge ist, was sich durch Umfalten des Bleches um den umsponnenen Draht bewirken läßt, und wenn man derartige Kontakte paarweise in entgegengesetzter Richtung schaltet, so ist die Anordnung thermokraftfrei¹⁾.



Fig. 293.

Sollen leitende Verbindungen leicht gelöst und geschlossen werden, so dienen Stöpsel, wie sie zuerst von Siemens bei seinen Rheostaten in Anwendung gebracht wurden. Sie bestehen aus schwach kegelförmigen, etwa 5 mm starken Stücken von Metall, meist Messing, welche in entsprechend gebohrte Löcher der Apparateile eingesetzt werden. Man kann sie in zwei Weisen verwenden; entweder, indem man zwei Stücke durch einen zwischengesteckten Stöpsel miteinander verbindet (Fig. 294), oder indem



Fig. 294.

¹⁾ White, Instrum.-Kde 34, 74 (1914).

man den Stöpsel mit einer Klemmschraube versieht, um einen Leitungsdraht daran zu befestigen, und ihn in ungeteilte Löcher setzt (Fig. 295). Die Stöpsel sind darin sehr wertvoll, daß sie einen sehr geringen Wider-

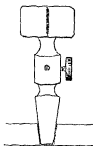


Fig. 295

stand bedingen, und daher überall dort angewendet werden können, wo der Widerstand der Leitung nicht geändert werden soll. Es ist indes zu beachten, daß Messing in der Laboratoriumsatmosphäre sich leicht mit einer schlecht leitenden Schicht überzieht. Derartige Stöpsel müssen daher von Zeit zu Zeit mit feinem Schmirgelpapier geputzt werden. Auch sonst müssen Stöpsel, die widerstandsfreie Verbindungen herstellen sollen (bei Rheostaten), gut behandelt werden. Der Konus darf nie direkt auf den Laboratoriums-

tisch gelegt oder mit den Fingern angefaßt werden. Beim Nichtgebrauch eines Rheostaten müssen alle Stöpsel gelockert werden. Beim Gebrauch werden sie fest eingedreht. Von Zeit zu Zeit reibt man den Konus mit etwas Petroleum ab. Die dünne, schlanke Stöpselform ist der neuerdings in Aufnahme gekommenen dicken vorzuziehen¹⁾.



a



b

Fig. 296

Der Berührungswiderstand eines Stöpsels hängt wegen der Nachgiebigkeit der tragenden Isotherplatte stark davon ab, ob benachbarte Stöpsel gezogen sind¹⁾. Wirksam begegnet wird diesem Übelstande durch die Anordnung von Callendar, bei der die Stöpselringe von Porzellanringen umgeben sind. Fig. 296 zeigt diese Form in der Aufsicht, *b* im Durchschnitt.

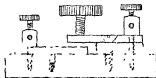


Fig. 297.

Ein bequemer, sicherer und wohlfeiler Schlüssel für elektrische Leitungen wird folgendermaßen erhalten: Auf ein Brettchen werden zwei längliche Stücke Flachmessing mit je einer Klemmschraube und einer versenkten Holzschraube so befestigt, daß das eine flach aufliegt, während das andere mittels einer Unterlage von dünnem Holz einige Millimeter höher gelagert ist und über das erste um 1 cm hinübergreift (Fig. 298). In diesem Teil wird eine Schraube angebracht, welche beim

¹⁾ Vgl. Kohlrausch, Wied. Ann. 60, 333 (1897).

Zudrehen den Stromschluß bewerkstelligt, beim Aufdrehen ihn unterbricht. Platinkontakte sind nicht nötig, da durch die drehende Bewegung die Berührungsstellen reingehalten werden. Das Prinzip der Schraubenkontakte läßt naturgemäß eine sehr mannigfaltige Anwendung zu und kann die bisher zu diesem Zweck angewendeten Stöpsel fast überall mit Vorteil ersetzen, da hier keine losen Teile vorhanden sind, welche verloren gehen oder verdorben werden können.

Für kurzdauernden Stromschluß dienen endlich Taster (Fig. 298). Ein 1 cm breites und 0,1 cm dickes Stück Flachmessing von 8–10 cm Länge wird gebogen, wie gezeichnet, und mittels einer Klemmschraube und einer Holzschraube auf einem Brettchen befestigt. Durch das freie Ende geht eine Schraube mit isolierendem Kopf von Hartgummi, deren Lage mittels einer beweglichen Mutter festgestellt werden kann. Unter der Schraube liegt ein zweites Stück Messing, das gleichfalls eine Klemmschraube trägt. Der besseren Leitung wegen soll man auf das eben gefeilte Ende der Kontaktschraube ein Platinplättchen loten¹⁾, und ein zweites, größeres an die entsprechende Stelle des zweiten Messingstückes. Man stellt die Kontaktschraube so, daß sie nur um einen Bruchteil eines Millimeters von der Platte

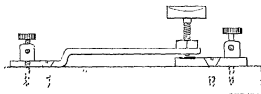


Fig. 298.

absteht, damit ein ganz schwacher Druck zur Herstellung der Berührung genügt. Federt der Schlüssel zu hart, so kann man ihn durch Dünnefeilen in der Nahe der Biegung nachgiebiger machen.

Solche Taster dienen namentlich zur Verbindung mit dem Galvanometer und Elektrometer. Man bringt sie so an, daß sie beim Beobachten bequem zur Hand liegen, so daß sie auch ohne Hinschen gefunden werden können. Sehr bequem ist unter Umständen das Anbringen derartiger Taster am Boden, wo sie durch Auftreten mit dem Fuß betätigt werden.

Praktisch widerstandsfrei und sehr mannigfaltig in ihrer Anwendung sind Verbindungen, die man mit Hilfe von Quecksilber erhält. Die Enden der Leitung gehen in gut amalgamierte²⁾ Kupferdrähte

¹⁾ Kleine Nieten aus Platin für diesen Zweck liefert Heraus in Hanau, Wolframnieten in verschiedenen Größen die Deutsche Glühfadenfabrik Berlin-Halensee, Kurfürstendamm 147.

²⁾ Es ist zu beachten, daß amalgamiertes Kupfer sich in der Laboratoriumsluft mit einer schlechter leitenden Schicht überzieht. Bei Präzisionsmessungen

aus, und indem man je zwei oder mehrere derartige Enden in ein gemeinsames Quecksilbergefaß stellt, erhält man die gewünschte Verbindung.

Quecksilbernäpfe lassen sich aus sehr verschiedenen Materialien herstellen. Wo es sich nicht um sehr gute Isolierungen handelt, bohrt man in ein Brettchen von trockenem Holze, sonst in einen Paraffinklotz, Löcher von 0,6–1 cm Weite und etwa 2 cm Tiefe, deren Boden man zweckmäßig mit einem Korkscheibchen versieht und die man zur Hälfte mit Quecksilber füllt. Zweckmäßig ist es, das Brettchen mit einem schmalen, erhöhten Rand zu versehen, um das verspritzte Quecksilber zusammenzuhalten, auch kann man das Brett in eine kleine rechteckige Schale stellen, wie sie zu photographischen Zwecken dienen. Ferner lassen sich gute Napfe aus Korken, die mit Siegellack auf einem Holzbrettchen oder dergleichen befestigt werden, mittels des Korkbohrers herstellen; lötet man die Enden der Leitungen an Stecknadeln, so kann man durch Festspießen der letzteren in dem Material des Napfchens das sonst häufig vorkommende, lastige Herausspringen der Leitungsenden aus dem Quecksilber auf einfache Weise vermeiden (Quincke). Für diesen Zweck ist es indessen gut, sich kupferne Nadeln zu machen, da das Zink der messingigen Nadeln sich sehr reichlich im Quecksilber lost und es schwierig macht, während Kupfer von Quecksilber nur wenig gelöst wird. Etwas weniger sicher und widerstandsfrei sind stählerne Nadeln, die viel sauberer sind; überzieht man sie elektrolytisch mit Kupfer, so lassen sie sich auch amalgamieren und geben dann ganz zuverlässige Kontakte.

Sehr saubere Quecksilbergefaße erhält man aus zugeschmolzenen Glasröhrchen, die man in die Löcher eines Brettchens einkittet. Um

sieht man daher besondere Näpfchen vor, in welche die Kupferdrahte beim Nichtgebrauch gesteckt werden, und erneuert außerdem häufig die Amalgamierung.

Man amalgamiert Kupferdrahte, indem man sie durch eine Schicht mit Salpetersäure angesauerter Merkuronitratlösung in darunter befindliches Quecksilber taucht, abspült und abreibt. Da das Amalgamieren eine sehr häufig vorkommende Operation ist, so hält man eine Flasche mit angesauerter Merkuronitratlösung und Quecksilber vorrätig, in die man alle verunreinigten Quecksilberreste gießt. Rohe konzentrierte Salpetersäure, mit ein wenig Quecksilbernitrat versetzt und mittels Watte aufgegeben, amalgamiert den Draht augenblicklich, selbst wenn er nicht blank ist.

Platin wird galvanisch in angesauerter Merkuronitratlösung amalgamiert. Soll das Quecksilber gut haften, so muß zuerst durch einen stärkeren Strom Wasserstoff am Platin entwickelt werden.

das Herausspringen der Drähte zu verhindern, lötet man sie an Kupferbügel, die auf Brettchen befestigt sind (Fig. 299). Bei Quecksilberkontakten, die häufig geöffnet und geschlossen werden, ist es immerhin ratsam, bewegliche Zuleitungen zu benutzen.

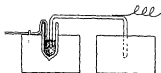


Fig. 299

Eine geschlossene Form, die zwei Platinzuführungen und eine durch Kippen verschiebbare Quecksilbermasse enthält (nach Fig. 300), ist im Handel; man kann sie auch leicht selbst herstellen. Nach links übergeneigt gibt sie Kontakt, nach rechts Unterbrechung. Die Anordnung der Kontakte steht natürlich frei; man kann auch mehrere anbringen (Fig. 301).



Fig. 300.



Fig. 301.

Mehrere Quecksilbernäpfe können auf einem gemeinsamen Brett angeordnet und durch Bügel aus Kupferdraht verbunden werden, wodurch mancherlei Apparate entstehen. Am meisten gebraucht ist die Wippe (Fig. 302), welche aus 6 Näpfen besteht, die durch zwei voneinander isolierte dreibeinige Bügel paarweise verbunden werden können.

Liegt der Bügel wie gezeichnet, so ist 2 mit 3 und 5 mit 6 verbunden, wird er nach links umgelegt, so besteht die Verbindung 2 mit 1 und 5 mit 4.

In der gezeichneten Gestalt dient die Wippe, um eine gemeinsame Leitung (z. B. die eines Galvanometers) abwechselnd mit zwei voneinander

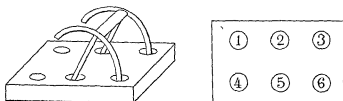


Fig. 302

der unabhängigen Stromkreisen zu verbinden; die Enden der gemeinsamen Strecke werden dann mit 2 und 5 verbunden, während die unabhängigen Kreise nach 1, 4 und 3, 6 kommen. Ferner kann aber die Wippe als Stromwender (Kreuzwippe) dienen, wenn man die Näpfe 1, 6 und 4, 3 durch übergelegte, voneinander isolierte Drähte verbindet.

Man verbindet dann 2, 5 mit den Stromenden und geht von 3, 6 oder 1, 4 weiter. Liegt die Wippe rechts, so geht ein in 2 eintretender Strom durch 3 weiter, liegt sie links, so geht der Strom von 2 nach 1 und von dort nach 6, während 5 oder 4 mit 3 verbunden ist¹⁾.

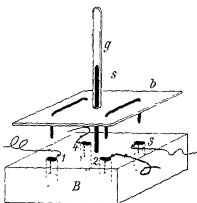


Fig. 303

Eine andere Form eines Stromwenders zeigt Fig. 303. Ein mit zwei Kupferbugeln versehenes Brettchen *b* trägt ein Glasrohr *g*, welches um einen Stift *s* drehbar ist. Dieser ist im unteren Brett *B* befestigt, welches 4 Quecksilbernäpfe hat. Die Zuleitungsdrähte kommen in 1 und 3, die Ableitungsdrähte in 2 und 4. Durch Drehen des Tischchens um 90° wird der Strom gewendet.

Hier wie überall werden die feststehenden Zuleitungen, um eine Drehung zu verhindern, rechtwinklig gebogen und mit Drahthaken (oder im Notfall mit etwas Klebwachs) festgehalten.

Beim Benutzen von Quecksilberverbindungen kommt es darauf an, mit dem Quecksilber sauber und ohne Verlust arbeiten zu können. Hierzu dient eine Flasche von etwa 50 cm³, welche durch einen Stopfen mit einer zu einer schrägstehenden, starkwandigen



Fig. 304.



Fig. 305.

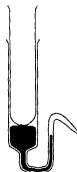


Fig. 306.

Kapillaren ausgezogenen Glasröhre verschlossen ist (Fig. 304). Durch Umwenden und Drehen der Flasche kann man mit Sicherheit auch

¹⁾ Über eine geschlossene Form mit beweglichem Quecksilbertropfen vgl. R. H. Weber, Mech.-Ztg. 1910, 154.

kleine Nöpfe füllen, ohne ein Verspritzen und Überfließen befürchten zu müssen

Noch bequemer ist die Fig. 305 abgebildete Flasche, aus der durch Neigen das Quecksilber in kleinen Tröpfchen ausgegossen werden kann.

Auch kleine Scheide-trichter mit kapillarem Ausflußrohr können zu diesem Zweck dienen. Sehr bequem sind auch kleine Spitzflaschen, die gleichzeitig das Sammeln von Quecksilber-

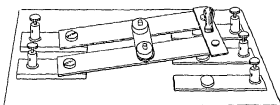


Fig. 307.

tröpfchen ermöglichen, sowie besonders der einfache Apparat Fig. 306. Er besteht aus zwei Probierrohren, deren eine mit einem Abtropfrohr versehen ist (Heerwagen). Ein leichter Druck auf die innere läßt eine kleine Menge austreten (siehe Fig. 307).

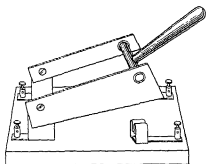


Fig. 308.

Successivschlüssel. Es ist natürlich leicht möglich, analog den bisher angeführten Konstruktionen auch Formen für gleichzeitige Ein- und Ausschaltung mehrerer Stromkreise oder -zweige zu bauen, wobei nur eine Handbewegung erforderlich ist. Zum Beispiel kann man

zwei einfache Hebeldrehschalter durch ein Querstück zu einem Doppelschalter machen (Fig. 307), ferner zwei gegeneinander isolierte Kontakte über zwei konzentrische Kreisausschnitte führen, oder zwei voneinander isolierte „Messerschalter“ durch einen Griff und eine Achse (Fig. 308) usw. verbinden. Weiterhin ist es bisweilen erwünscht, mehrere Stromleitungen ganz kurze Zeit nacheinander zu schließen oder zu öffnen.

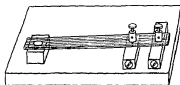


Fig. 309.

Dies kann man bei Messerschaltern dadurch erreichen, daß man (Fig. 308) die eine Klinge wesentlich breiter macht als die andere¹⁾, oder die Kontaktfedern in verschiedene Höhen stellt, bei Kurbelschaltern einfach durch verschiedene Länge der unteren Kontaktstreifen (Fig. 309), und in

¹⁾ Vgl. White, Journ. Am. Chem. Soc. 36, 1856 (1914)

mancher anderen Weise. Ein Druckschlüssel für derartige Zwecke ist in Kap. 18 beschrieben.

Ventilzellen und Gleichrichter. Ventilzellen sind Apparate, welche Ströme wesentlich nur in einer Richtung passieren lassen, in der anderen aber hemmen. Sie können deshalb verwendet werden, um unerwünschte Stromrichtungen abzusperren oder um aus Wechselstrom nur die eine Richtung zur Wirkung kommen zu lassen. Durch gewisse spezielle Schaltungen ermöglichen sie auch die Ausnutzung der zweiten Wechselstromphase in der Gegenrichtung, so daß der Verbraucher nicht durch periodisch unterbrochenen, sondern nahezu stationären Gleichstrom gespeist wird. Derartige Anordnungen heißen Gleichrichter.

Elektrolytische Ventile¹⁾ sind zum Teil nur für geringe Spannungen geeignet, höhere geben eigentlich nur Aluminium in Ammoniumkarbonat oder -borat (oder auch Tantal). Diese Aluminiumzellen sperren den Eintritt des positiven Stroms in die Lösung. Als Gegenelektroden benutzt man Platin oder Blei.

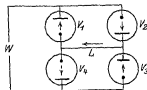


Fig 310.

Für geringe Stromstärken (bis 0,2 Amp.) eignen sich auch die mit verdünntem Gas gefüllten Glimmlichtrohren (Neonlampen), sowie Elster-Geitel'sche Kaliumphotocellen (vgl. Kap. Optik). Stärkere Leistungen erzielt man mit Oxyd-kathodenröhren nach Wehnelt²⁾, und besonders mit „Quecksilberdampfgleichrichtern“, welche den positiven Strom in der Richtung vom Quecksilber zur anderen Elektrode sperren¹⁾.

Um Ventilzellen zu Gleichrichtern zu machen, kann man je nach dem einzelnen Falle verschiedene Schaltungen anwenden. Viel gebräuchlich ist die in Fig. 310 angegebene. Sie erfordert vier gleiche Zellen V_1, V_2, V_3, V_4 und läßt die eine Richtung des Wechselstromes nur durch V_1 und V_3 , die andere nur durch V_2 und V_4 fließen, so daß der Verbraucher L dauernd unter Gleichstrom liegt. Über andere Schaltungen vgl. die oben zitierte Literatur.

¹⁾ Näheres bei Günther-Schulze, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften, Bd. 3 (1924) und Helios (1925), auch bei W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik. 2. Aufl. (1924).

²⁾ Über diese und andere „Elektronenröhren“ vgl. S. 541, ferner v. Hippel, Die Elektronenröhre in der Meßtechnik; „Radio-Export“ 1924, Nr. 4 u. 5 (Leipzig, Hachmeister u. Thal), sowie vorige Anm.

Galvanometer. Dieses gebräuchlichste aller elektrischen Meßinstrumente wird gegenwärtig in so vielen, meist sehr brauchbaren Formen hergestellt, daß eine Beschreibung oder Charakterisierung derselben an dieser Stelle keinen Platz finden kann¹⁾ Erwähnt sei hier, daß für unsere Zwecke hauptsächlich zwei Formen in Betracht kommen: die Spulengalvanometer (mit beweglicher Spule und feststehendem Magnet) und Nadelgalvanometer (mit fester Spule und beweglichem Magnet-system²⁾). Für die weitaus meisten elektrochemischen Zwecke genügen die Spulengalvanometer trotz ihrer scheinbar geringeren Empfindlichkeit. Sie haben zudem eine Reihe von Vorzügen vor den Nadelgalvanometern: geringere Empfindlichkeit gegen Erschütterungen, Verwendbarkeit in jedem Azimut, viel geringere Empfindlichkeit gegen benachbarte Eisenmassen, Magnete und Ströme, bessere Proportionalität zwischen Ausschlag und Stromstärke. Die Einstellung ist häufig fast oder ganz aperiodisch, was in vielen Fällen eher ein Vorzug als Nachteil ist. Nachteile sind: die Abhängigkeit der Dämpfung vom äußeren Widerstand³⁾; die elastische Nachwirkung des Suspensionsbandes⁴⁾, welche ein tagelang

¹⁾ Vgl. hierüber Des Coudres, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 513 (1896 bis 1897); Ayrton u. Mather, Phil. Mag. (5) 46, 350 (1898); Kummell, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 256 (1900–01), Du Bois u. Rubens, Wied. Ann. 48, 247 (1893); Einthoven, Ann. d. Physik (4) 21, 483 u. 665 (1906) und bes. den zusammenfassenden Aufsatz von Hausrath, Helios 15, Nr. 15, 19, 29 (1909); daselbst auch eine Übersichtstabelle der Leistungsfähigkeit usw. verschiedener Instrumente. – Über die Empfindlichkeitsbedingungen der Drehspulgalvanometer vgl. W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrum. 23, 201, 363 (1903); 28, 206 (1908), Ann. d. Physik (4) 21, 64 (1906); Döbbern, Zeitschr. f. Instrum. 31, 105 (1911), H. Zahn, Zeitschr. f. Instrum. 31, 145 (1911); White, Phys. Rev. 19, 305 (1904); 23, 382 (1906) und besonders Diebelhorst, Zeitschr. f. Instrum. 31, 247 (1911). Eine elementare Übersicht über die Charakteristika der wichtigsten Instrumente bei Hausrath, Mech.-Ztg. 1911, 209 u. 222 – Ausführl. Darstellungen bei W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik. 2. Aufl. 1922 (Leipzig, J. A. Barth).

²⁾ Als empfindliches stromanzeigendes Instrument kann das Kapillarelektrometer (s. u.) dienen. Bei Benutzung von Kompensationsmethoden ist als Nullinstrument ein mit intermittierendem Gleichstrom betriebenes Telefon sehr brauchbar. F. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 18 (1903).

³⁾ Durch eine besondere Dämpfung, z. B. einige kurzgeschlossene Windungen, ferner durch einen passenden Nebenschluß- oder Vorschaltwiderstand kann dieser Übelstand verringert werden, im ersten Fall auf Kosten der Einstellungsgeschwindigkeit, in den beiden anderen Fällen auf Kosten der Empfindlichkeit. Man probiert die verschiedenen Schaltungen aus.

⁴⁾ Als Material dafür dient vielfach Phosphorbronze. Ein Band von 0,01 mm Dicke und 0,2 mm Breite verträgt eine maximale Belastung von etwa 100 g, ohne zu reißen. Ein Strom von mehr als 0,1 Ampere schädigt seine Elastizität, bei

dauerndes Wandern des Nullpunktes bei einem frisch zusammengestellten Instrument veranlassen kann, und endlich die geringere Empfindlichkeit¹⁾. Denn während bei besseren Spulengalvanometern bei einer Einstellungszeit von 10 Sekunden, einem Skalenabstand von 100 cm (s. w. u.) und einem Widerstand von w Ohm der Ausschlag $10 \sqrt{w}$ mm pro Mikroampere resp. $\frac{10}{\sqrt{w}}$ mm pro Mikrovolt (10^{-6} Volt) beträgt (und nur schwierig

über $80 \sqrt{w}$ resp. $\frac{80}{\sqrt{w}}$ mm gebracht werden kann), läßt sich dieser Aus-

schlag bei astatischen Nadelgalvanometern bei Verwendung von kurzen, kraftig magnetisierten Nadeln und enger Wicklung mit ganz primitiven Mitteln erzielen; bei den besten im Handel befindlichen Instrumenten²⁾ ist der Ausschlag etwa achtzigmal so groß. Die Empfindlichkeit des Nadelinstruments gegen Erschütterungen wird durch Verwendung der Juliusschen Suspension³⁾ verringert, welche den Aufhängungspunkt des Fadens mit dem Schwerpunkt des ganzen Instrumentes zusammenbringt, und zwar in der Ebene der tragenden Aufhängungspunkte. Gegen magnetische Störungen hilft Umgeben des ganzen Instrumentes mit weichem Eisen⁴⁾.

Als vielfach durchaus genügender Ersatz der Julius-Aufhängung kann ein aus schweren und dampfenden Teilen kombinierter Unterbau dienen. Auf eine Konsole an einer festen Hauptmauer legt man vier Sandsäcke, darauf mit den Ecken eine Marmorplatte, auf diese weitere vier Säcke und eine zweite Marmorplatte⁵⁾. Die Sandsäcke kann man allenfalls durch (große) „Gummipuffer“ ersetzen, welche von Sartorius in Göttingen als Unterlagen für Wagen hergestellt werden.

etwa 1 Ampere brennt es durch (Hausrath) Quarzfäden haben etwas geringere elastische Nachwirkung, sie müssen versilbert werden (vgl. S. 415).

¹⁾ Die geringere Empfindlichkeit ist wesentlich durch die Schwierigkeit bedingt, eine gut leitende Aufhängung von geringer Direktionskraft für die bewegliche Spule herzustellen.

²⁾ Du Bois u. Rubens s. u., oder das billigere diesem nachgebildete Instrument von Szymanski.

³⁾ Wied. Ann. 56, 151 (1895) und Zeitschr. f. Instrum. 16, 268 (1896) Ferner White, Drud. Ann. 22, 195 (1907) Über eine einfache andere Anordnung vgl. W. Volkmann, Phys. Zeitschr. 12, 75 (1911).

⁴⁾ Du Bois u. Rubens, Panzergalvanometer. Drud. Ann. 2, 84 (1900). Das nichtastatische Kugelpanzergalvanometer ist vorzuziehen. Über Vorsichtsmaßregeln bei gleichzeitiger Verwendung von Eisenschutz und Juliusscher Suspension vgl. Zeitschr. f. Instrum. 19, 243 (1890).

⁵⁾ Vgl. Drucker, Jiménez u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 519 (1915)

Man sehe bei der Anschaffung von Galvanometern darauf, daß auswechselbare Spulen mit verschiedenem Draht vorhanden sind, um nach Bedarf größere Strom- oder größere Spannungsempfindlichkeit (s. u.) zu haben, daß durch die Beweglichkeit des Spiegels und des Spiegelgehäuses Beobachtungen in jedem Azimut möglich sind, und daß der Aufhängefaden bei Nadelinstrumenten nicht zu lang ist. Um die Wirkung der Torsion des letzteren einzuschränken, konstruiert man, insbesondere in Deutschland, noch jetzt gern überlange Suspensionen, welche dann zu einer sehr unbequemen Unruhe und Empfindlichkeit gegen Erschütterungen führen. Über 10 cm braucht man nicht zu gehen; bei der Anwendung von Quarzfäden genügen schon 5 cm vollständig, und man kann in den meisten Fällen noch weiter herabgehen¹⁾

Ballistische Galvanometer. In manchen Fällen empfiehlt sich die Verwendung eines ganz aperiodisch schwingenden Instrumentes, das einen einzigen kurzen Stromstoß anzeigt, der abgelaufen ist, bevor die Schwingung beginnt. Diese „ballistische“ Wirkung erzielt man teils durch die Art der Wicklung und der Dämpfung, teils durch Erhöhung der mechanischen Trägheit mittels Anbringen kleiner Gewichte am schwingenden System. Der maximale Ausschlag stellt sich in etwa zehn Sekunden ein, die Eichung erfolgt durch Zuführung bestimmter Elektrizitätsmengen mittels Kondensatorentladung.

Eine wichtige neue Form von hoher Strom-, aber geringer Spannungsempfindlichkeit ist das Saitengalvanometer²⁾. Eine leitende Saite, am besten aus einem sehr dünnen (einige Mikren) versilberten³⁾ Quarzfaden bestehend, ist zwischen den Polen eines starken Magneten

¹⁾ Das Arbeiten mit sehr dünnen Kokon- und Quarzfäden wird sehr erleichtert, wenn man deren Enden mit kleinen Kügelchen von Klebwachs versehen und beim Arbeiten eine schwarze Glastafel als Unterlage benutzt. Der Faden wird an den Träger und das Magnetsystem mittels eines Tröpfchens geschmolzenen Schellackkitts angeklebt. Sehr bequem sind Quarzfäden, die an ihren Enden mit Haken versehen sind und die von Bartels in Göttingen und Edelmann in München geliefert werden. Über Selbstherstellung vgl. Benedicks, Zeitschr. f. Instrum. 42, 367 (1922).

²⁾ W. Einthoven, Ann. d. Phys. (4) 12, 1059 (1903); 14, 182 (1904); 21, 483 u. 665 (1906). Zu beziehen von Th. Edelmann in München und der Cambridge Scient. Instr. Comp. – Zur Theorie vgl. weiter Crehore, Phil. Mag. 28, 207 (1911); zur Konstruktion und Leistung Hausrath, Helios 1911. Nr. 9 und 10.

³⁾ Über Leitendmachen durch elektrische Zerstäubung vgl. Bestelmeyer, Zeitschr. f. Instrum. 25, 339 (1905); Gildemeister, Zeitschr. f. biol. Techn. 3, 38 (1913); Williams, Phys. Rev. 4, 517 (1914); Neuscheler, Ann. d. Phys. (4) 34, 159 (1911)

ausgespannt. Feldstärke und Spannung der Saite bestimmen die Empfindlichkeit und sind regulierbar. Ein die Saite durchfließender Strom bewirkt Ablenkung aus dem (möglichst homogenen) Felde heraus. Beobachtet wird die Saite daher in der Richtung des Feldes, d. h. durch die perforierten Polschuhe des Magneten hindurch, und zwar entweder mittels eines starken Mikroskops direkt, oder indirekt durch Photographie¹⁾ Die Stromempfindlichkeit des Instrumentes ist sehr groß, bis zu 10^{-12} Ampere; die Saite spricht momentan, und zwar bei passend eingestellter Empfindlichkeit aperiodisch an. Ein Vorzug des Instrumentes besteht in der Möglichkeit, ihm eine beliebige, genau bestimmbare Empfindlichkeit zu erteilen; ein anderer darin, daß es von äußeren mechanischen und magnetischen Störungen nicht merklich abhängig ist.

Die Ablesung des Galvanometer geschieht entweder an einem Zeiger oder mittels eines auf der Skala reflektierten Lichtbildes, oder endlich mit Spiegel und Skala.

Die Ablesungsgenauigkeit soll stets Rücksicht auf die Zuverlässigkeit des Ausschlages nehmen, da besonders bei Nadelgalvanometern zufällige mechanische und magnetische Störungen zur Geltung kommen können. Man soll als Maß der Ablesungsgenauigkeit den doppelten Betrag der möglichen zufälligen Störungen wählen (s. u. S. 418 ff.).

Als Maß der Empfindlichkeit wird meistens die Stromempfindlichkeit gewählt, d. h. Ausschlag pro Mikroampere in mm bei 1000 mm Skalenabstand und $10''$ Schwingungsdauer. Für viele Zwecke nicht minder wichtig ist indes die Spannungsempfindlichkeit, d. h. der Ausschlag pro Mikrovolt in mm bei 1000 mm Skalenabstand und $10''$ Schwingungsdauer. Diese erhält man (in erster Annäherung) durch Division der Stromempfindlichkeit mit dem Widerstand des Gesamtstromkreises.

Eigentlich charakteristisch für die Galvanometerkonstruktion ist das Produkt dieser beiden Empfindlichkeiten (etwa Effektempfindlichkeit), denn bei einer gegebenen Konstruktion (d. h. Wicklungsraum) läßt sich allein durch Wahl des Drahtes resp. durch Hintereinander- oder Parallelschalten von Wicklungen die eine Empfindlichkeit weitgehend auf Kosten der anderen vergrößern, derart, daß das Produkt innerhalb weiter Grenzen nahezu konstant bleibt. Je dicker der Spulendraht, um so größer ist im allgemeinen die Voltempfindlichkeit und umgekehrt.

Als praktische Maße der Gebrauchsempfindlichkeit haben indessen nicht obige Definitionen zu gelten, vielmehr das Reziproke

¹⁾ Man kann gleichzeitig mit der Saite ein Koordinatennetz photographieren.

der Strom- resp. Spannungs-„Schwelle“, d. h. derjenigen Größen, die merklich größere (z. B. zweimal größere) Ausschläge erzeugen als die zufälligen und unbeeinflussbaren Störungen. Wenn nämlich diese zufälligen Störungen nicht vorhanden wären, könnte natürlich sowohl die Strom- wie die Spannungsempfindlichkeit jedes Galvanometers allein durch Verstärkung des optischen Teils beliebig gesteigert werden. Die zufälligen Ausschläge werden aber in demselben Maße vergrößert, so daß die optische Vergrößerung nur so weit Zweck hat, bis die zufälligen Störungen des unbeanspruchten Galvanometers eben merklich werden.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet ist die richtig ausgenutzte Gebrauchsempfindlichkeit des Spulengalvanometers der des Nadelgalvanometers mindestens gleich, denn das Spulengalvanometer trägt wegen seiner guten Ruhelage und seiner Unempfindlichkeit gegen äußere Störungen eine viel stärkere optische Belastung als das Nadelgalvanometer¹⁾. Bei gut justierten und gut aufgestellten Spulengalvanometern wird die optische Vergrößerung meist gleichzeitig durch die Unruhe, wie durch die Beugungsunschärfe an dem Spiegelrand (der wie ein Blendenrand wirkt) begrenzt.

Zeigerablesung²⁾ pflegt nur bei etwas gröberen Instrumenten angewendet zu werden. Indes ist sie theoretisch der Ablesung mit Spiegel und Skala überlegen³⁾. Ihre Empfindlichkeit ist der Zeigerlänge proportional und kann durch optische Vergrößerung erhöht werden. Sehr leichte und starre Zeiger stellt man durch Ausziehen dünnwandiger Glasrohren her; an der Ablesestelle wird das Rohr nochmals unter sehr vorsichtigem Anwärmen ausgezogen, so daß man eine nadelscharfe Spitze erhält, die man schwärzen muß. Auch läßt sich die Spitze aus einem dunklen Haar herstellen, das man einem Aquarellpinsel entnimmt und mit etwas Schellackfirnis in den abgeschnittenen Glasfaden einklebt. Man kann auf diese Weise die Feinheit der Ablesung ziemlich weit treiben, doch lohnt sich dies nur bei Spulengalvanometern, da bei Nadelgalvanometern die not-

¹⁾ Vgl. Lehfeldt, Philos. Mag. (6) 5, 672 (1903).

²⁾ Zeigerinstrumente feiner Konstruktion haben entweder in Spitzen gelagerte Achsen oder – für noch höhere Empfindlichkeit – Faden- oder Bandaufhängung des schwingenden Systems. Diese Instrumente sind meist nach dem Drehspulprinzip gebaut. Die empfindlichsten Formen sind die von Siemens u. Halske für Thermoelemente gebauten mit etwa 10^{-4} Volt pro Teilstrich und etwa 10^{-11} Watt und ein wohl noch etwas höher empfindliches Instrument von Hartmann u. Braun, das auch ballistisch (vgl. S. 415) verwendet werden kann.

³⁾ Vgl. Wadsworth, Phil. Mag. (5) 44, 83 (1897).

wendige Nähe des Beobachters, der fast immer magnetisch ist, die Lage der Magnethadel leicht beeinflußt.

Die objektive Ablesung mittels Lichtbildes wird entweder so ausgeführt, daß als Spiegel ein Hohlspiegel mit großer Brennweite, 0,5 bis 1 m, dient, oder, falls das Instrument einen Planspiegel besitzt, daß man mittels einer Linse das Lichtbild erzeugt, und in den Strahlengang desselben den Spiegel einschaltet. Sie hat den Vorzug großer Bequemlichkeit, läßt sich mit sehr einfachen optischen Hilfsmitteln herrichten, ist aber nicht so genau wie die Ablesung mit Fernrohr und Skala, es sei denn, daß man ein Mikroskop mit Mikrometerokular benutzt (s. u.).

Da gewöhnlich die Galvanometer mit ebenen Spiegeln versehen sind, so soll zunächst deren Anwendung beschrieben werden. Zu einer Petroleumlampe oder einem Auerbrenner, am besten einer Nernstlampe, die auf ihrem Fuß der Höhe nach verschiebbar sind, wird ein Zylinder aus Metall (dünnem Messingblech) gefertigt, der innen mit Asbestpapier ausgekleidet ist und so über den Glaszylinder der Lampe gesetzt werden kann, daß er zwar das meiste Licht abhält, nicht aber den Luftzutritt zum Brenner verhindert. In der Höhe, wo die Flamme am hellsten ist, befindet sich im Zylinder ein rundes Loch von 1–2 cm Durchmesser, über welches senkrecht ein dünner Metalldraht gelotet ist. Eine Konvexlinse von etwa 50 cm Brennweite (am wohlfeilsten ein Brillenglas) wirft das Licht der in etwa 1 m Entfernung aufgestellten Lampe auf den Spiegel. In das Bündel des reflektierten Lichtes stellt man eine Millimeterskala und verschiebt dann die Linse so lange vor- und rückwärts, bis ein scharfes Bild des Drahtes auf der Skala erscheint. An der Stelle der Lampe und des Drahtes kann zweckmäßig eine Glühlampe mit gestrecktem Faden verwendet werden, wie solche im Handel zu haben sind. Auch kann man von einer gewöhnlichen Glühlampe ein kürzeres, gerades Stück herausblenden. Die Skalen werden zweckmäßig transparent gemacht oder aus dünnem Pauspapier resp. Pausleinwand hergestellt.

Schärfere Ablesungen erhält man mittels eines Hohlspiegels an Stelle des planen Spiegels. Auch hier lassen sich zweckmäßig konvexe Brillengläser von 2–4 m Krümmungsradius verwenden, die man auf einer Seite versilbert und lackiert, und die man durch das Glas hindurch benutzt¹⁾. Man wählt im Interesse des geringeren Tragheitsmoments möglichst dünne und kleine Gläser.

¹⁾ Quincke, Wied. Ann. 48, 28 (1893). Hohlspiegel liefern auf Wunsch auch die Fabriken der Galvanometer. Über Versilbern von Glas auf chemischem Wege vgl. S. 422, über Spiegelherstellung durch Zerstäuben Lauch, Ann. d. Phys. (4) 74, 63, 1924, und oben S. 150.

Über ein Mittelding objektiver Ablesung und Fernrohrskalenablesung — die sogenannte Kollimatorablesung — vgl. den Katalog von Th. Edelmann, München. Hierbei wird das Bild der Skala, wie bei der objektiven Methode, in eine andere Ebene projiziert und dort mittels Okulars (mit Mikrometer) abgelesen. Diese in der Aufstellung etwas umständliche Methode gestattet die stärkste optische Vergrößerung.

Die Ablesung mit Fernrohr und Skala ist wohlbekannt¹⁾. Bei der Aufstellung der Apparate bringt man zunächst das Galvanometer in Ordnung: Man löst die Arretierung, macht durch vorsichtiges Heben der Suspension und Drehen an den Fußschrauben die beweglichen Teile vollständig frei; richtet bei Nadelgalvanometern die Ebene der Windungen nordsüdlich, bei Spulengalvanometern durch Drehen des Knopfes, an dem der Suspensionsdraht hängt, parallel zur Verbindungslinie der Magnetpole. Hierauf richtet man das Fernrohr auf den Spiegel und stellt diesen zunächst nach Augenmaß möglichst senkrecht zur Fernrohrachse. Zu diesem Zweck muß bei Spulengalvanometern häufig das ganze Instrument gedreht werden; bei Galvanometern mit drehbarem Spiegel faßt man die Achse, um die sich der Spiegelhalter dreht, mit einer unmagnetischen Pinzette (Celluloid oder Messing) und bringt den Spiegel durch vorsichtiges Drücken und Klopfen mit einem leichten Holzstabchen in die gewünschte Richtung. Hierauf bringt man das Auge oder bequemer ein Stückchen Spiegel, in welchem der Galvanometerspiegel sichtbar ist, vor das Objektiv des Fernrohrs und sucht durch Bewegen der Skala die richtige Höhe der letzteren. Sehr erleichtert wird das Suchen, wenn man zunächst einen hellen Gegenstand (brennendes Licht, Blatt, Papier) im Raume umherbewegt und die Lage aufsucht, wo er im Galvanometerspiegel sichtbar ist. Bringt man die Skala in diese Höhe, so ist sie nach geringem Einrücken des Okulars durch das Fernrohr sichtbar. Durch Verschieben von Fernrohr und Skala resp. durch Neigen des Fernrohrs wird das Skalenbild in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht.

Die vorteilhafteste Aufstellung für Tageslicht ist die umstehend gezeichnete (Fig. 311), wo Galvanometer und Fernrohr auf Wandkonsolen stehend gedacht sind.

¹⁾ Über eine polyoptrische Einrichtung für mehrfache Spiegelung vgl. W. H. Julius, Zeitschr. f. Instrum. 18, 205 (1898). Eine wirksame, mit einfachen Mitteln herzustellende Ablesungsverfeinerung hat Möbius beschrieben; vgl. darüber Kap. Optik. Über registrierende Instrumente vgl. z. B. Zeitschr. f. Instrum. 24, 350 (1904) und die Kataloge der Galvanometerfabriken.

Für Abendbeleuchtung ist ein aus Nickelblech (oder aus Pappe, die mit Stanniol oder Nickelfolie beklebt ist) gebogener horizontaler parabolischer Zylinderreflektor, der mit zwei Lochern zum Durchtritt des Lampenglases versehen ist, zweckmäßig. Sehr bequem ist die Verwendung von Glühlampen. Man richtet den Reflektor so, daß die Skala möglichst gleichförmig beleuchtet ist, und schützt das Auge gegen das Nebenlicht durch Schirme von dünner, dunkler Pappe, die an das Fernrohr gehängt werden¹⁾.

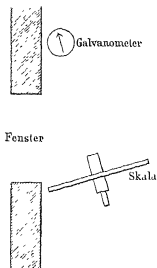


Fig. 311.

Die Entfernung, aus welcher man beobachtet, hängt wesentlich von der Vergrößerung des Fernrohrs ab; ein bis zwei Meter sind am gebräuchlichsten. Die Vergrößerung des Skalenausschlages durch Vergrößerung der Distanz bietet nur scheinbar einen Vorteil; denn jeder Skalenteil erscheint entsprechend verkleinert, und man kann sie durch eine entsprechend feinere Teilung der Skala ersetzen; außerdem ist zu beachten, daß die Lichtstärke dem Quadrate der Distanz umgekehrt proportional ist.

Die Größe des Ausschlagwinkels ist bei kleinen Ausschlägen, bis etwa 70 mm für 1 m Skalenabstand, d. h. 4° , auf 0,1 % genau gleich

$$\alpha = \frac{e}{2A},$$

wo e der Skalenausschlag, A der Abstand. Die zulässige Vergrößerung wird durch die störenden Umstände (Erschütterungen, magnetische Störungen) bedingt (s. o.).

Auf die Güte des Spiegels kommt sehr viel an, namentlich bei stärkeren Vergrößerungen; im Handel erhält man gute und sehr dünne Spiegel²⁾. Beim Befestigen derselben sei man vorsichtig, daß sie nicht durch einseitigen Druck verbogen werden. Das vielfach übliche Ankleben der Magnete auf der Rückseite verdirbt sie oft; am besten werden sie in einer leichten Fassung, eventuell aus Papier, an drei Punkten druckfrei festgehalten. Spiegel aus etwas stärkerem Glase bedürfen keiner derartigen Vorsicht.

¹⁾ Näheres über Skalenbeleuchtung und Ablesungsmethoden bei Hausrath l. c. Skala mit hellen Strichen auf dunklem Grunde bei Martens, Zeitschr. f. Instrum. 17, 298 (1897). Vgl. auch Kap. Optik.

²⁾ Vgl. W. Volkmann, Phys.-Ztg. 12, 76 (1911).

Will man Mikroskopdeckgläschen verwenden, so nehme man kleine Stücke von höchstens 5 mm Seite und suche vor oder nach dem Versilbern aus einer großen Zahl die besten aus. Das Aussuchen vor dem Versilbern geschieht am einfachsten dadurch, daß man die Glaschen auf eine Unterlage legt und einen scharfbegrenzten Gegenstand (Fensterkreuz, schwarze Gaze auf Pauspapier) sich unter fast streifendem Lichteintritt darin spiegeln läßt. Das Auge befindet sich hierbei etwa 25 cm von dem Gläschen entfernt. Man kann ferner das Gläschen auf eine optisch plane Fläche (z. B. die eines Prismas) legen und eine Natriumflamme sich darin spiegeln lassen. Die Interferenzstreifen müssen möglichst parallel und ohne Symmetriezentrum verlaufen.

Soll das Galvanometer in Nullmethoden nur als Galvanoskop benutzt werden, so genügt häufig eine einfachere Einrichtung ohne Fernrohr. Man visiert mit bloßem Auge aus einer Entfernung von etwa 1 m im Spiegel irgendeinen begrenzten hellen Gegenstand (z. B. Glühlampenfaden) und legt die Sehrichtung durch irgendeine einfache Zielvorrichtung (Dioptr) fest. Bei Ausschlagen verschiebt sich das Bild des Gegenstandes.

Häufig ist es erwünscht, daß die Ausschläge nach links und rechts symmetrisch sind. Man muß zu diesem Zwecke Gehänge, Spulen und Spiegel so lange gegeneinander drehen, bis dies erreicht ist. Zur Herstellung kleiner, aber konstanter Stromstärken im Galvanometer dient die nebenstehend skizzierte Schaltung, welche gleichzeitig zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers, wie zur Ermittlung des Wertes der Ausschläge in Ampere und Volt dienen kann. Der Akkumulator A , dessen E.K. π bestimmt worden ist, ist durch einen 1000-Ohm-Rheostaten (R_1) geschlossen, die Enden des Widerstandes a sind wieder durch einen 1000-Ohm-Rheostaten (R_2) geschlossen; von den Enden des Widerstandes b dieses Rheostaten führen Drähte zum Kommutator k und von dort zum Galvanometer (Fig. 312). Wenn der Widerstand des Galvanometers mit W bezeichnet wird und b klein gegen W , a klein gegen 1000 ist, so fließt durch das Galvanometer ein Strom von $\frac{\pi \cdot a \cdot b}{1000000 W}$ Ampere und es herrscht an den Enden des Galvanometerwiderstandes eine Potentialdifferenz von $\pi ab 10^{-6}$ Volt.

Statt des Akkumulators kann ein Normalelement von genügender Größe genommen werden (vgl. Kap. 15); man braucht dann nicht die Spannung zu kontrollieren.

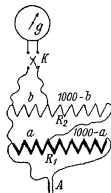


Fig. 312.

Das Versilbern von Galvanometerspiegeln erfolgt nach der bereits auf S. 160 gegebenen Vorschrift für Spiegel, welche von der Metallseite aus zu benutzen sind.

Direkt zeigende Strom- und Spannungsmesser mit Zeigerablesung und Einteilung in Ampere resp. Volt werden jetzt in so vielen brauchbaren Ausführungen in den Handel gebracht, daß eine Beschreibung unterbleiben kann. Für unsere Zwecke kommen in erster Linie die billigeren, aber weniger konstanten Instrumente nach dem System Carpentier¹⁾ (bewegliche Magnetnadel im Felde eines Magneten) und die empfindlicheren konstanten, aber teureren²⁾ Instrumente mit beweglicher Spule im magnetischen Felde in Betracht. Letztere erreichen eine Maximalempfindlichkeit von etwa $20 \sqrt{w}$ mm pro Milliampere resp. $\frac{20}{\sqrt{w}}$ mm

pro Millivolt, wenn die Spule zwischen Spitzen schwingt; bei am Faden aufgehängter Spule erreicht die Empfindlichkeit etwa $200 \sqrt{w}$ mm pro Milliampere, bei Instrumenten mit an einer Spitze hängender Spule etwa die Hälfte davon. Es ist zu beachten, daß alle diese Instrumente zunächst nur Strommesser für den durch das Instrument gehenden Strom sind, und daß die Skala der Spannungsmesser nach dem Produkt Stromstärke \times Instrumentenwiderstand geteilt ist und mithin den Spannungsabfall zwischen den Klemmen des Instruments anzeigt. Ist der Widerstand des Instrumentes bekannt, so kann es sowohl als Strom- wie als Spannungsmesser benutzt werden. Sehr bequem ist es daher, wenn man durch Vorschalten von Widerstand den Widerstand des Instrumentes auf einen runden Wert bringt, wie das häufig schon vom Fabrikanten gemacht wird. Durch Vorschalten von Widerstand wird die Skala eines Strommessers natürlich nicht geändert, die eines Spannungsmessers dagegen wohl. Dadurch, daß man von dem zu messenden Strom nur einen bekannten Bruchteil in das Instrument abzweigt, kann es auch zur Messung stärkerer Ströme verwendet werden (s. w. u.). Bei der Benutzung der Spannungsmesser zur Ermittlung der E. K. von Elementen darf nicht

¹⁾ Bekannte Firmen für diese Instrumente in feiner und grober Bauart und auch für Galvanometer sind Siemens u. Halske, Berlin, Siemensstadt; Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M., „Nadir“, Kadelbach u. Randhagen, Berlin; Deutsche Land- u. Seekabelwerke, Köln-Nippes, Dr. Th. Horn, Leipzig-Großzschocher; Prof. Edelmann, München; ferner im Auslande Weston Co. in Newark; Cambridge Scientific Instr. Co.; Leeds und Northrup

²⁾ Man spart die Hälfte des Preises, wenn man ungeeichte, mit willkürlicher Skala versehene Instrumente bezieht und sie selbst eicht. (Siehe Kapitel „Elektromotorische Kraft“)

vergessen werden, daß die Angaben nur dann richtig sind, wenn der Widerstand des Elementes neben dem des Instrumentes verschwindet und wenn das Element durch die Stromentnahme nicht polarisiert wird. Aus beiden Gründen werden Instrumente, die vorwiegend zur Ermittlung der E. K. von Elementen bestimmt sind, mit großem Widerstand gebaut.

Instrumente von geringerer Empfindlichkeit baut man vielfach mit feststehender Spule und Weicheisenkern, der durch den Strom in die Spule hineingezogen wird. Ihr Ausschlag ist nicht proportional der Stromstärke, doch sind sie auch für Wechselstrom verwendbar. Dies gilt auch von den Hitzdrahtinstrumenten, deren Ausschlag durch die von der Stromwärme verursachte und durch mechanische Übersetzung vergrößerte Ausbiegung eines Drahtstückes bewirkt wird. Bei diesen wächst der Ausschlag natürlich nach dem Quadrat der Stromstärke.

Das **Ampèremeter**¹⁾ ist ein Voltmeter, das durch die Entwicklungs- resp. Entweichungsgeschwindigkeit von Knallgas mit Hilfe empirischer Eichung Stromstärken zu ermitteln gestattet (siehe Kap. 18).

Das **Thomsonsche Quadrantelektrometer**²⁾. Die Aufstellung dieses Instrumentes ist der des Galvanometers ganz ähnlich, und es kann wie dieses mit Hohlspiegel oder Linse objektiv, oder mit dem Fernrohr subjektiv abgelesen werden. Man hat Sorge zu tragen, daß die Nadel symmetrisch zu den Quadranten steht, so daß rechte und linke Ausschläge beim Kommutieren gleich werden.

Die Schaltung erfolgt gewöhnlich so, daß der Nadel das zu messende Potential zugeführt wird, während die Quadranten übers Kreuz gleich stark positiv und negativ geladen sind (Fig. 313). In der Figur bedeuten Q_1 und Q_2 die beiden Quadrantenpaare, N die Nadel, X die zu messende elektromotorische Kraft, B die Batterie, deren Mitte sowie X mit der Erde E (Gas- oder Wasserleitung) verbunden sind. Die Ladung erfolgt

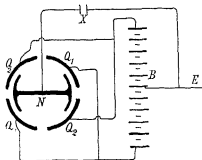


Fig. 313

¹⁾ Bredigu. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 259 (1901), Job, ebenda, S. 421.

²⁾ Über Ausführungsformen vgl. u. a. Hallwachs, Wied. Ann. 29, 1 (1886); Elster u. Geitel, daselbst 64, 680 (1898); Dolezalek, Wied. Beibl. 1901, 453. Über Potentialverstärker Hallwachs, Wied. Ann. 29, 300 (1886).

am besten durch eine galvanische Batterie von 50–100 oder mehr Elementen¹⁾).

Über eine recht kräftige trockene Saule siehe Nernst-Dolezalek²⁾).

Verwendet man statt der Quadrantenschachtel eine Binantenschachtel, d. h. teilt man die Schachtel nur in zwei Hälften, und gibt man der Schachtel wie der „Nadel“ statt der ebenen Form die einer Kugelschale, um die Schachtel sehr eng machen zu können, so erhält man ein sehr bequemes und brauchbares Instrument von hoher Empfindlichkeit³⁾, das Binantelektrometer. Es gestattet bei Benutzung eines Mikroskops Ablesung bis auf 1 Millivolt und eignet sich auch für Messung von Wechselströmen, unabhängig von deren Frequenz.

Die Empfindlichkeit des Quadrantelektrometers beträgt gewöhnlich 0,01 Volt und kann auf 0,0001 Volt gesteigert werden. Für die Zwecke der physikalischen Chemie kann es fast immer durch das Galvanometer oder das Lippmannsche Elektrometer ersetzt werden, hat aber diesen gegenüber den Vorzug einer sehr kleinen Kapazität und eines praktisch unendlich kleinen dauernden Stromverbrauches, sowie den, daß es auch für Wechselstrom benutzt werden kann.

Isolation. Bei Gebrauch des Quadrantelektrometers ist vorzügliche Isolation Hauptbedingung. Als Isoliermaterial kommen in Betracht Paraffin, geschmolzener Quarz, natürlicher Bernstein, Kolophonium mit etwa 3–5 % Paraffin (Hochheim). Dieses Gemisch ist dem reinen Kolophonium wegen besserer mechanischer Eigenschaften, dem Paraffin wegen geringerer Oberflächenleitfähigkeit (wohl wegen der Glätte der Fläche) vorzuziehen.

Kapillarelektrometer. Das für unsere Zwecke geeignetste Instrument ist das von Lippmann, namentlich in seinen einfacheren Gestalten. Es ist klein, wenig empfindlich gegen Erschütterungen, völlig indifferent gegen magnetische und in hohem Maße gegen elektrische Störungen. Seine ziemlich bedeutende Kapazität ist für elektrochemische Zwecke meist kein Hindernis.

Das Elektrometer beruht auf der Tatsache, daß die Oberflächenspannung des mit einem Elektrolyt (verdünnte Schwefelsäure) in Be-

¹⁾ Bei Aufladung mittels einer Influenzmaschine kann zur Regulierung ein von Gray, Ann. d. Phys. (4) 15, 602 (1904) angegebener automatischer Regulator dienen.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 1 (1897).

³⁾ F. Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 611 (1906); Verh. d. Phys. Ges. 3, 18 (1901); Zeitschr. f. Instrum. 21, 345 (1901).

rührung stehenden Quecksilbers sich ändert, wenn der Potentialunterschied an der Berührungsstelle geändert wird. Der Potentialunterschied ändert sich aber, wenn die Konzentration des Merkurions an der Berührungsstelle etwa durch eine zugeführte Elektrizitätsmenge geändert wird. Das Elektrometer besteht aus zwei Quecksilbermassen, zwischen denen sich Schwefelsäure befindet. Die eine Masse berührt die Säure in einer ausgedehnten Fläche, die andere in einer sehr kleinen; wird nun ein Potentialunterschied zwischen beide gebracht, so steht die prozentische Konzentrationsänderung des Merkurions an den beiden Elektroden im umgekehrten Verhältnis der beiden Elektrodenflächen, d. h. es ändert sich fast ausschließlich der Zustand an der kleinen Elektrode¹⁾. Ist diese so angeordnet, daß sie unter dem Einfluß der Oberflächenspannung eine bestimmte Gleichgewichtslage einnimmt, so muß infolge der Einschaltung des Potentialunterschiedes diese Gleichgewichtslage geändert werden, und es erfolgt eine Bewegung des Quecksilbers, welche als Maß des eingeschalteten Potentialunterschiedes dient.

Die Ausschläge, die man so erhält, können innerhalb enger Grenzen (höchstens 0,01 Volt Potentialdifferenz) der angelegten Potentialdifferenz proportional gesetzt werden. Das Quecksilber der kleinen Elektrode darf erheblich nur kathodisch polarisiert werden; muß also mit dem negativen oder Zinkpol der Elemente verbunden werden, auch darf die Polarisation höchstens bis 1 Volt gehen. Vorübergehende anodische Polarisation ist nur zu einigen Hundertsteln Volt statthaft, da sonst das Quecksilber unrein und der Meniskus unbeweglich wird. Ist dies durch ein Versehen geschehen, so muß die Oberfläche erneuert werden, was bei der geschlossenen Form (s. u.) sehr einfach durch Umgießen geschieht. Zu starke kathodische Polarisation läßt Wasserstoffblasen auftreten, die auf gleiche Weise entfernt werden.

Wird das Elektrometer längere Zeit nicht gebraucht, so verbindet man die kleine Quecksilberfläche während dieser Zeit mit dem negativen Pol, die große mit dem positiven Pol eines Elementes von höchstens 1 Volt, z. B. Weston-Normalelement. Vor dem Gebrauch wird das Instrument einige Zeit in sich geschlossen. Dieselbe zeitweilige Behandlung ist auch während eines längeren Gebrauches zu empfehlen.

¹⁾ Eine Quecksilber-Schwefelsäureelektrode zeigt zudem merklich unipolare Polarisation: ein schwacher positiver Strom kann vom Quecksilber zur Schwefelsäure unter Bildung von Hg_2SO_4 viel leichter durchtreten als in der umgekehrten Richtung (unter Reduktion des Merkurions).

Von den verschiedenen im Laufe der Zeit erprobten Formen ist die der Fig. 314 (Luther) besonders zu empfehlen. Die Form des Gefäßes bedarf kaum einer Erklärung; es wird mit reinem Quecksilber und ausgekochter, reiner Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit (etwa doppelt normal) gefüllt, nach dem Füllen ausgepumpt und zugeschmolzen. Die Zuleitungsdrähte aus Platin werden mit Glasschutzrohr versehen und außen an dünnen Kupferdraht angelotet (*a*). Zweckmäßig ist es, die Schutzröhren (*a, a*) in der S. 154 angegebenen Weise mit Kitt zu füllen. Diese Form kann in jeder Lage aufbewahrt werden, ist geschützt vor Verunreinigung und Verlust und infolgedessen zuverlässig und von konstanter Empfindlichkeit. Veränderung der Quecksilberhöhe in der Kapillaren wird mittels Übergießen durch das Rohr *b* bewirkt¹⁾.

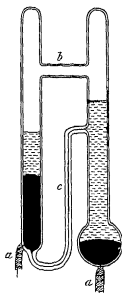


Fig. 314

Die Kapillare soll wenigstens 0,3 mm weit und nicht sehr dickwandig sein.

Diese Instrumente sind fast ohne Kosten herstellbar, sind in wenigen Minuten aufgestellt und gewähren eine Empfindlichkeit von 0,001 bis 0,0001 Volt. Sie dienen nicht als eigentliche Meßinstrumente, außer in Ausnahmefällen, sondern als Nullinstrumente für das Kompensationsverfahren.

Da das Kapillarelektrometer nur dann dauernd imstande bleibt, wenn es stets außer im Augenblick der Messung in sich geschlossen

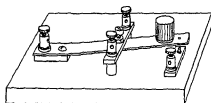


Fig. 315.

ist, so gehört zu jedem derartigen Instrumente ein entsprechender Schlüssel, der in Fig. 315 dargestellt ist. Ein leicht federnder Messingstreifen ist mit einem isolierenden Knopf versehen und verbindet beim Niederdrücken die linke Klemmschraube mit der rechten. In der Ruhelage drückt er nach oben gegen einen übergreifenden Messingstreifen, an dem sich zwei Klemmschrauben befinden, so daß während der Ruhe diese mit der linken verbunden ist und erst kurz vor der Berührung

¹⁾ Diese Instrumente sind gebrauchsfertig zu beziehen. Ihr innerer Widerstand pflegt zwischen 10^4 und 10^5 Ohm zu liegen.

mit der rechten abgetrennt wird. Die beiden Quecksilbermengen des Kapillarelektrometers sind mit der linken resp. mittleren Klemmschraube verbunden. Die anzulegende E.K. wird zu einer der mittleren und der rechten Klemmschraube geführt. Da Messing sich im Laboratorium mit einer sehr schlecht leitenden Schicht überzieht, so sind die Kontaktstellen häufig mit Schmirgelleinen abzutputzen. Am besten versteht man sie mit Platinstückchen¹⁾).

Bei gewissen Messungen muß das Elektrometer längere Zeit mit der zu messenden E. K. verbunden bleiben. Man bedient sich dann der Fig. 302, S. 409 abgebildeten Quecksilberwippe, indem man etwa die Napfchen 2 und 3 mit dem Elektrometer, die Napfchen 1 und 3 mit der zu messenden E. K. verbindet.

Sehr wesentlich für das gute Funktionieren des Elektrometers ist — abgesehen von guter Isolation des ganzen Stromkreises — die Reinheit des Glases und Quecksilbers.

Das Elektrometer und das Mikroskop werden so befestigt, daß das erste eine kleine vertikale, das letztere eine Bewegung in seiner Längsrichtung gestattet und die Kapillare durch die Mitte des Gesichtsfeldes geht. Eine erprobte Form des Statives zeigt Fig. 316. Vorteilhaft ist eine kleine Triebvorrichtung für die Verschiebung des Mikroskops längs seiner Achse. Das Mikroskop muß mit sauberer Okularteilung von 0,2 oder 0,1 mm Intervall versehen sein, deren Striche einhalb bis dreiviertel des Gesichtsfelddurchmessers lang sind, und mindestens dreißigfach vergrößern. Man verwende nicht die ganz billigen Instrumente²⁾. Schrägstellung der Stativachse in der gemeinsamen Ebene von Stativ- und Mikroskopachse, so daß die Schrägung schrag nach unten geht, macht die Beobachtung sehr viel bequemer.

Ein allseitig beweglicher Spiegel wirft das Licht durch das Elektrometer in das Mikroskop und gewährt eine scharfe Ablesung.

¹⁾ Diese Taster werden von den Fabrikanten der Kapillarelektrometer R Götze, F Köhler, F Hegershoff in Leipzig, sowie von anderen Firmen geliefert.

²⁾ Ein brauchbares Mikroskop dieser Art kostet etwa 30 Mark.

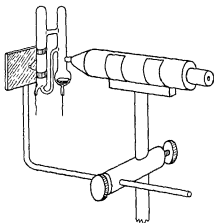


Fig 316

An Stelle des Spiegels kann natürlich irgendeine kleine Lampe dienen; sehr bequem sind Glühlampchen. Zwischen Kapillare und Spiegel resp. Lampe bringt man ein Scheibchen Pauspapier oder Mattglas, wodurch die störenden Reflexe vermieden werden. Das Bild der Quecksilberkuppe wird ferner sehr verbessert, wenn man auf die dem Mikroskop zugewendete Seite der Kapillare mittels Kanadabalsam ein Stückchen Mikroskopdeckglas klebt. Dies ist bei etwas stärkeren Vergrößerungen unerlässlich, und es ist im allgemeinen besser, größere Empfindlichkeit durch stärkere Vergrößerung als durch enge Kapillare zu erzielen, da mit Verengung der Kapillare auch die Anforderungen an die Reinheit des Quecksilbers und des Glases steigen und infolge der Reibungsvergrößerung die Einstellung verzögert wird¹⁾.

Die empfindlichste von allen Formen des Lippmannschen Elektrometers ist die ursprünglich vom Erfinder angegebene mit kegelförmiger Kapillare. Dieses Instrument wird nur selten gebraucht²⁾.

Wattmeter. Amperemeter und Galvanometer im Hauptschluß mit dem Stromverbraucher geben die Stromstärke an, legt man sie parallel zu ihm in den Nebenschluß, und haben sie hinlänglich großen Widerstand, so messen sie den Spannungsabfall (s. o.). Will man beide Größen zugleich messen, so kann man, statt ein Amperemeter und ein Voltmeter getrennt zu verwenden, beide Instrumente zu einem kombinieren und erhält dadurch ein die Leistung, d. h. das Produkt Volt \times Ampere = Watt anzeigendes Gerät, das Wattmeter. In einem solchen durchfließt der Strom eine Drahtspule geringen Widerstandes in Serienschaltung mit dem Stromverbraucher und in Voltmeterschaltung dazu eine zweite von hohem Widerstande, die zur ersten so gelagert ist, daß zwischen beiden eine elektrodynamische Wirkung auftritt, die sich in einer Drehung der mit dem Zeiger verbundenen Spannungsspule zur Geltung bringt. Diese Drehung ist proportional den Stromstärken beider Zweige, somit nach dem Prinzip der Voltmeterschaltung auch dem Produkt der Stromstärke im Hauptzweig und dem Spannungsabfalle: demnach ist sie proportional der Wattleistung, welche an entsprechend geteilter Skala direkt abzulesen ist. Da natürlich der Wider-

¹⁾ Die käuflichen Instrumente sind meist mit allen hier beschriebenen Hilfstteilen ausgerüstet.

²⁾ Man findet Angaben über seine Konstruktion bei Ostwald, Elektrochemie, S. 1020, Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 590 (1894); Zehnder, Zeitschr. f. Instrum. 30, 274 (1910) und in der zusammenfassenden Darstellung von S. Garten in Tigerstedts Physiolog. Methodik. Bd. II, 3. Abt. Leipzig 1908.

stand des Voltspulenzweiges auch proportional zur Geltung kommt, so kann man den Meßbereich durch Vorschalten passender, durch Stöpsel einzuschaltender Widerstände zur Voltspule variieren. Die Instrumente können auch für Wechselstrom eingerichtet werden.

Registrierende Instrumente. Für die bequeme Verfolgung von Strom- und Spannungsänderungen eignen sich Instrumente, die, im übrigen nach den üblichen Prinzipien gebaut, noch eine Einrichtung haben, welche den Ausschlag des Zeigers entweder dauernd als Kurve oder in Intervallen als Punktreihe auf einem durch Uhrwerk mit einstellbarer Geschwindigkeit bewegten Papierstreifen aufzeichnen, so daß man bei Kenntnis der Abszisseneinheit (cm/sec) und Ordinateneinheit (Ampere resp. Volt) sofort den Gesamtverlauf ansehen und dann auch die Kurve planimetrisch ausmitteln kann. Bei sehr schnellen Veränderungen, also etwa bei Wechselstrom und geringen wirksamen Stromstärken, muß das Zeigerinstrument durch ein Spiegelinstrument ersetzt werden; dann erfolgt die Registrierung photographisch auf bewegtem, lichtempfindlichem Papier (wie etwa bei der Registrierung des Saitengalvanometerausschlages, S. 416). Solche Instrumente werden nach verschiedenen speziellen Prinzipien gebaut; auf nähere Beschreibung kann verzichtet werden, da die genaue Gebrauchsanweisung beigelegt zu werden pflegt¹⁾.

Stromverzweigungen. Bei der Schaltung von Widerständen merke man sich folgende Regeln: Bei Hintereinanderschaltung addieren sich die Widerstände unabhängig von der Reihenfolge, bei Nebeneinanderschaltung die reziproken Widerstände, d. i. die Leitfähigkeiten.

Ist an den Enden einer Reihe hintereinandergeschalteter Widerstände eine Potentialdifferenz vorhanden, so verteilt sich der Spannungsabfall auf die einzelnen Widerstände nach Maßgabe der Größe der letzteren. Fließt durch parallel geschaltete Widerstände ein Strom, so verteilt sich die Stromstärke im Verhältnis der Leitfähigkeit der Zweige.

Beispiel: 1. In Fig. 317 sei

$$\begin{aligned} ab &= 150 \text{ Ohm} \\ bc &= 20 \quad ,, \\ cde &= 40 \quad ,, \\ cfe &= 120 \quad ,, \end{aligned}$$

¹⁾ In Deutschland sind viel gebräuchlich der Oscillograph von Siemens u. Halske, Berlin, und der dem Saitengalvanometer verwandte Saitenosillograph von Edelmann, München. Näheres über die Theorie bei Orlich, Aufnahme und Analyse von Wechselstromkurven (Braunschweig, bei Vieweg); und besonders bei W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik (Leipzig, J. A. Barth).

An den Enden a und e sei eine Potentialdifferenz von 2 Volt angelegt.

Die Leitfähigkeit des Stückes ce ist $\left(\frac{1}{40} + \frac{1}{120}\right) \frac{1}{\text{Ohm}} = \frac{1}{30} \frac{1}{\text{Ohm}}$, der Widerstand mithin 30 Ohm. Der Gesamtwiderstand ae ist folglich 200 Ohm. Zwischen a und b ist eine Potentialdifferenz von $\frac{2}{200} \cdot 150$ Volt; zwischen b und c von $\frac{2}{200} \cdot 20$ Volt; zwischen c und e von $\frac{2}{200} \cdot 30$ Volt vorhanden. Die Gesamtstromstärke ist $\frac{2}{200} = 0,01$ Ampere. Durch cde fließt $0,01 \cdot \frac{1}{\frac{40}{1}} = 0,0075$ Ampere, durch cf fließen $0,01 \cdot \frac{120}{1} = 0,0025$ Ampere.

Die Kombination von Vor- und Nebenschaltung ist für Regulierungszwecke oft sehr nützlich.

2. Ein Danielllement von der E. K. 1,1 Volt und dem Widerstande

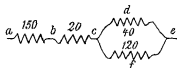


Fig. 317.

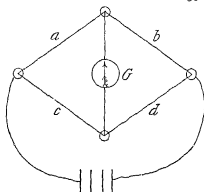


Fig. 318.

von 12 Ohm sei durch einen Widerstand von 10 Ohm geschlossen. Dann ist die Stromstärke im ganzen Kreise $= \frac{1,1}{10 + 12} = 0,05$ Ampere. Der Spannungsabfall längs des Widerstandes, d. h. die Potentialdifferenz an den Klemmen des Elements (Klemmenspannung) ist mithin $0,05 \text{ Ampere} \times 10 \text{ Ohm} = 0,5 \text{ Volt}$. Sie hängt, wie ersichtlich, außer von der E. K. des Elements vom inneren und äußeren Widerstande ab.

Die Wheatstonesche Brücke. Für die meisten Widerstandsbestimmungen ist die von Wheatstone angegebene Verzweigung am zweckmäßigsten zu benutzen. Sie besteht aus vier Widerständen $abcd$, welche zu zwei Paaren nebeneinander in den Stromkreis geschaltet und quer durch ein Galvanometer G verbunden sind. Besteht das Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$, so ist das Galvanometer stromlos. Kennt man also das Widerstandsverhältnis von zwei benachbarten Zweigen und den Widerstand eines

der übrigen, so kann man den Widerstand des vierten Zweiges berechnen. Da gleichzeitig $\frac{a}{c} = \frac{b}{d}$ ist, so können in der Wheatstoneschen Kombination das Galvanometer und das Element ihre Plätze vertauschen.

Aus den Kirchhoffschen Gesetzen der Stromverteilung folgt, daß zwischen den vier Zweigwiderständen w_a, w_b, w_c, w_d , ihren Stromstärken i_a, i_b, i_c, i_d und den entsprechenden Werten i und w des Galvanometers die Beziehungen bestehen

$$i_a = \frac{i_d \cdot w_b - i(w_b + w)}{w_a} = \frac{i_d \cdot w_d + i(w + w_c)}{w_c}$$

$$i_d(w_d + w_c) = \mathcal{J}w_c - iw,$$

wo \mathcal{J} die Gesamtstromstärke in der Brücke ist. Gibt man allen vier Zweigen gleiche Widerstände W und ändert einen von ihnen um den Bruchteil α , so folgt hieraus



Fig. 319



Fig. 320

$$i = \alpha \cdot \frac{\mathcal{J} + i \left(\frac{w}{W} + 2 \right)}{4 \left(\frac{w}{W} + 1 \right)},$$

worin für kleines α das zweite Glied des Zählers neben \mathcal{J} vernachlässigt werden kann. Man erhält damit den Ausschlag des Galvanometers für kleine Änderungen der Widerstände.

Oft ist es besser, wenn die Widerstände nicht sämtlich einander gleich sind, z. B.

$$\left(\frac{a}{b} = \frac{c}{d} = 10 \right).$$

Man merke sich die in Fig. 319 und 320 abgebildeten Schemata der Wheatstoneschen Kombination, in denen das Galvanometer und das Element durch kleine Kreise gekennzeichnet sind. Man merke sich ferner, daß jeder der vier Widerstände an einem Ende an das Galvanometer, an dem anderen an das Element angeschlossen ist.

In den Zweig, welcher die Batterie (Leclanché-Element oder Akkumulator) enthält, ist ein einfacher, federnder Kontakt (Fig. 298) eingeschaltet, durch den der Strom stets nur den Augenblick geschlossen ist, während dessen man das Galvanometer beobachtet, ferner bei kleinen Widerständen ein passender Vorschaltwiderstand, um das übermäßige Erhitzen der Widerstände zu vermeiden. Kennt man den zu messenden Widerstand noch nicht annähernd, so daß die Brücke anfangs möglicherweise sehr falsch steht, so ist durch einen vor das Galvanometer geschalteten Widerstand dieses zunächst unempfindlich zu machen. Nachdem

die annähernde Einstellung gefunden ist, entfernt man den Widerstand und führt die Messung bei voller Galvanometerempfindlichkeit zu Ende.

Der Selbstinduktion wegen empfiehlt sich eine Schaltung mittels des thermoelektrischen Schlüssels (Kap. 18).

Die Verbindungen zwischen den verschiedenen Widerständen der Brücke müssen möglichst widerstandsfrei sein¹⁾, dagegen beeinflusst ein schlechter Kontakt der Galvanometer- wie der Batteriedrähte nur die Empfindlichkeit, nicht die Richtigkeit der Einstellung. Man macht davon Gebrauch, wenn man aus irgendeinem Grunde Schleifkontakte anwenden muß: solche sind stets an das Ende der Galvanometer- oder Batterieleitung zu legen, und nie an die Verbindungen der Widerstände unter sich. Über Kontakte siehe S. 404ff.



Fig. 321.

Praktisch führt man die Wheatstonesche Brücke in mancherlei Gestalt aus. Für allgemeine Zwecke, Herstellung von Drahtwiderständen u. dgl., ordnet man an der Stelle von *a* und *c* (Fig. 318) auswechselbare Widerstände von 1, 10 und 100 Ohm an; in *b* kommt ein Widerstandssatz

und in *d* der zu messende Widerstand. Man stöpselt den Widerstandssatz in *b* so, daß das Galvanometer stromlos ist. Durch Benutzung der möglichen Widerstandsverhältnisse 1, 10, 100, 0,1, 0,01 kann man den Bereich des Widerstandssatzes um das Hundertfache vergrößern oder verkleinern.

Für unsere Zwecke stellt man sich ein bekanntes Widerstandsverhältnis am bequemsten mit Hilfe eines über eine Teilung gespannten Drahtes mit Schleifkontakt — des Meßdrahtes — her (Fig. 322). Auch hier macht man bei den Messungen die Widerstände zu beiden Seiten des Kontaktes gleich, benutzt also vorwiegend den Kontakt in der Nahe des Teilstriches 500 mm.

Meßdraht. Dieses auch zu anderen Zwecken häufig benutzte Instrument besteht aus einem möglichst gleichförmigen Draht, welcher über eine Skala gespannt ist. Kohlrausch hat den Meßdraht schraubenförmig um einen Zylinder aus isolierendem Material gewickelt, um ihm eine für die Genauigkeit der Ablesung günstige größere Länge geben zu können, ohne den Apparat durch zu große Ausdehnung unhandlich

¹⁾ 1,5–2 mm dicker Kupferdraht von insgesamt nicht über 1 m Länge genügt in den meisten Fällen.

zu machen¹⁾. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind als die Einstellungsfehler, reicht man indessen mit einem 100 cm langen, gerade gespannten Draht an Stelle der „Brückenwalze“ von Kohlrausch aus.

Die Herstellung des Meßdrahtes geschieht folgendermaßen:

Auf ein trockenes Brett von 110–120 cm Länge und 6–8 cm Breite wird ein hölzerner, in Millimeter geteilter Maßstab vom 1 m Länge, wie



Fig. 322.



Fig. 323

solche überall käuflich sind, derart mittels versenkter Schrauben und untergelegter Ringe befestigt, daß er vom Brett um einige Millimeter absteht. Aus starkem Messingblech biegt man alsdann einen Schlitten, welcher den Maßstab so umfaßt, daß er über dessen ganze Länge frei gleiten kann. Der Schlitten liegt oben nur an den Rändern an und wölbt sich dazwischen um einige Millimeter empor; seine Form ist in Fig. 323 gegeben, welche einen Querschnitt durch die Meßbrücke darstellt. Auf dem Schlitten wird eine Klemmschraube angebracht; außerdem trägt er den Kontakt, welcher aus einem starken Kupferdraht hergestellt wird, an den ein Stückchen Platindraht von 0,5 mm Durchmesser angelötet ist, das man dort, wo es auf dem Meßdraht aufruht, flach klopft und messerartig zuscharft. Seine Form geht aus der Fig. 324 (Ansicht von oben) und Fig. 323 (Ansicht von der Seite) hervor; die mehrfache Biegung des Kupferdrahtes dient dazu, um ihm die genügende Elastizität zu geben,



Fig. 324.



Fig. 325

damit er beim Bewegen des Schlittens stets mit dem Meßdraht in Berührung bleibt, ohne denselben durch zu starken Druck zu verletzen. Die Schneide muß so schmal sein, daß Ablesungen auf 0,1 mm möglich sind.

Den Meßdraht nimmt man zweckmäßig aus etwa 0,1–0,17 mm starkem iridiumhaltigen Platin oder „nichtrostendem“ Stahl V 2 A von Krupp, in der Stärke von 0,2–0,25 mm. Die Kontaktschneide stellt

¹⁾ Bei den käuflichen Geräten dieser Art läßt trotz guter Herstellung der Kontakt bisweilen zu wünschen übrig. Vorzuziehen sind die leider sehr teuren „Kurbelmeßbrücken“ (vgl. z. B. W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik).

man dann aus demselben Material oder aus Neusilber her, da Platin zu weich ist. Von den neusilberähnlichen Legierungen kommt nur Konstantan, wegen seiner relativ großen Luftbeständigkeit, in Betracht. Es hat den Vorzug, daß man auf 1 m leicht 1000 Ohm erhalten kann.

Um den Draht anzubringen, befestigt man an den Enden des Maßstabes starke, im Winkel gebogene Messingstücke, welche dort genau anschließen, spannt den Draht darüber weg, die Teilung entlang, und befestigt ihn schließlich an den Messingstücken mit etwas Lot (vgl. den Längsschnitt Fig. 326). Man achte darauf, daß der Draht über, nicht neben der Teilung liegt.

Andere Ausführungsformen der Endbefestigung und des Kontaktschlittens sind in Fig. 326 und 327 abgebildet. Die Enden des Drahtes sind festgeklebt. Der Kontakt kann bis zum Teilstrich 100 verschoben werden, was bei Fig. 323 nicht möglich ist. In Fig. 326 ist parallel zum Maßstab ein Messingdraht oder ein Glasrohr (*a*) angebracht, welche als

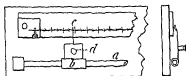


Fig. 326.

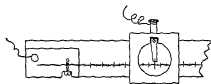


Fig. 327.

Führung für die innen mit Tuch ausgeklebte Messinghülse (*b*) dienen. An dieser Messinghülse ist der Kontakt (*c*) angebracht, der durch das Gewicht der Klemmschraube (*d*) auf den Draht gedrückt wird. Diese Anordnung hat den Vorzug, daß der Schlitten verschoben werden kann, ohne daß der Kontakt auf dem Draht schleift.

Der Meßdraht gewinnt sehr an Handlichkeit, ohne wesentliche Einbuße der Verwendbarkeit, wenn man nur die ersten 60 cm des Drahtes ausspannt und die übrigen 40 cm aufspult¹⁾. Beim Kalibrieren solcher Meßdrähte beginnt man mit Bestimmung der Mitte (vgl. darüber S. 436 ff.).

Um die Genauigkeit der Ablesung zu vergrößern, z. B. zehnmal so groß zu machen, schaltet man an den Meßdraht den neunfachen Widerstand desselben. 1 mm Verschiebung entspricht dann einer zehnmal so kleinen Änderung des Widerstandsverhältnisses. Je nach dem zu messenden Widerstandsverhältnis schaltet man rechts und links verschiedene Vielfache des Meßdrahtwiderstandes ein. Mit Fig. 329 (oben)

¹⁾ Dieses Stück muß aus dem gleichen Material bestehen wie das ausgespannte; anderenfalls können Temperaturänderungen des Zimmers stören.

kann man z. B. Widerstandsverhältnisse von $\frac{4}{5} - \frac{1}{2}$ messen; mit Fig. 329 (unten) Widerstandsverhältnisse von $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$.

Um derartige „Verlängerungen“ des Meßdrahtes leicht herstellen zu können, ist es sehr bequem, wenn der Gesamtwiderstand des Meßdrahtes durch einen Nebenschluß auf eine runde Zahl von Ohm gebracht wird, da dann zum Vorschalten gewöhnliche Widerstandskasten benutzt werden können. Die Berechnung des Nebenschlußwiderstandes geschieht nach S. 430. Ein meterlanger Platiniridiumdraht (20 % Ir) von 0,16 mm

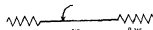


Fig. 328.

Durchmesser hat z. B. 17 Ohm. Um den Gesamtwiderstand $a - b$ (Fig. 329) auf 10 Ohm zu bringen, muß man N den Widerstand von

$$\frac{1}{\frac{1}{10} - \frac{1}{17}} = \text{etwa } 24 \text{ Ohm erteilen.}$$

Die Abgleichung geschieht mittels eines richtigen Widerstandskastens, der nach dem Schema 1, 2, 2, 5 ... geteilt ist. Fig. 330 zeigt

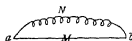
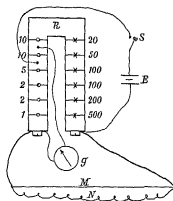


Fig. 329.

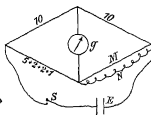


Fig. 330.

das Schema der Schaltung: M ist der Meßdraht, N der Nebenschluß, der so lange verlängert oder verkürzt wird, bis das Galvanometer keinen Ausschlag gibt; E ist ein Element, S ein Momentschlüssel (S. 315). Die Zuleitungen zum Meßdraht müssen möglichst kleinen Widerstand haben. In der Figur links sind die herausgezogenen Stöpsel (also eingeschalteten Widerstände) durch Kreise, die übrigen durch Kreuze gekennzeichnet.

Bei der Benutzung des Meßdrahtes ist stets zu beachten, daß der gesamte Draht möglichst dieselbe Temperatur hat, da andernfalls

durch thermoelektrische Kräfte und, falls er aus verschiedenen Materialien besteht (Verlängerung, Nebenschluß), auch durch die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten Fehler entstehen können. Das Berühren des Meßdrahtes oder der Verbindungen mit den Händen oder ungleichmäßige Bestrahlung durch die Sonne sind während der Messung zu vermeiden.

Kalibrieren eines Meßdrahtes mittels eines Rheostaten. Zur raschen Kalibrierung eines Drahtes bedient man sich eines richtigen Rheostatenkastens in der Wheatstoneschen Kombination. Das Schema der Schaltung zeigt Fig. 331, wo die Zeichen dieselbe Bedeutung haben wie in Fig. 330.

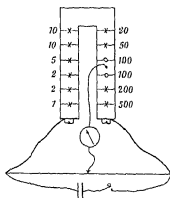


Fig. 331.

Bei der in der Figur angedeuteten Schaltung sind 100 Ohm gegen 100 Ohm geschaltet, und der Kontakt mußte bei einem richtigen Draht beim Teilstrich 500 mm stehen. Steht er z. B. bei 499,1, so ist die Korrektur an dieser Stelle, oder was praktisch auf dasselbe herauskommt, beim Teilstrich 500 gleich $+0,9$. Man ermittelt auf die Weise die Korrekturen für die Widerstandsverhältnisse:

[10 mm] 10 : 990 (1 : 99); [20 mm] 10 : 490 (1 : 49); [30 mm] 30 : 970 (3 : 97);
 [50 mm] 50 : 950 (10 : 190, 5 : 95; 1 : 19); [100 mm] 100 : 900 (50 : 450;
 30 : 270; 20 : 180; 10 : 90; 5 : 45; 3 : 27; 1 : 9); [200 mm] 200 : 800
 (150 : 600, 100 : 400; 50 : 200, 30 : 120; 25 : 100; 20 : 80; 15 : 60;
 10 : 40; 5 : 20; 3 : 12; 1 : 4); [300 mm] 300 : 700 (30 : 70; 3 : 7);
 [400 mm] 200 : 300; (20 : 30); [500 mm] 500 : 500 (200 : 200; 100 : 100;
 50 : 50; 20 : 20; 10 : 10; 5 : 5; 2 : 2).

Hierauf vertauscht man die Verbindungen mit dem Rheostaten und ermittelt die Korrekturen bei 600, 700, 800 und 900 mm. Die mit runden Klammern versehenen Zahlen zeigen, daß dasselbe Widerstandsverhältnis auf verschiedene Weise hergestellt werden kann. Wenn die Zuleitungsdrähte und Stöpsel praktisch widerstandsfrei sind und der Rheostat richtig ist, so muß ein bestimmtes Widerstandsverhältnis unabhängig von der Art der Herstellung aus Einzelwiderständen dieselbe Einstellung des Kontaktes ergeben, so daß man auf diese Weise die Richtigkeit des Rheostaten prüfen kann.

Sollen Galvanometer und Element vertauscht werden, was einige Vorteile bietet, so muß vor das Element ein Widerstand von 10–20 Ohm

geschaltet werden, da andernfalls der Meßdraht unter Umständen durchbrennen kann. Wird mit Induktorium und Telefon gearbeitet, so schaltet man das Induktorium an Stelle des Galvanometers, das Telefon an Stelle des Elementes.

Die abgekürzten Meßdrähte S. 434) werden ganz ähnlich justiert und kalibriert. Man stellt den Kontakt auf den Teilstrich 500, schaltet im Rheostaten das Widerstandsverhältnis 1 : 1 ein und reguliert die Länge des aufgespulten Drahtes (den man deshalb ein paar Zentimeter länger als 40 cm nimmt) so lange, bis das Galvanometer keinen Ausschlag gibt. Der Teilstrich 500 ist dann korrektionsfrei. Im übrigen wird ebenso wie oben beschrieben verfahren.

Kalibrierung mit einem unbekannten und einem variablen Widerstande. Der unbekannte Widerstand sei R , der variable w , und es sei nun eine Reihe Einstellungen a (in Bruckenteilen) und die zugehörigen w bekannt. Die Gesamtlänge der Brücke sei L . Es gilt

$$\frac{a_1}{L - a_1} = \frac{R}{w_1} \quad \frac{a_2}{L - a_2} = \frac{R}{w_2} \dots$$

Aus je drei solchen Wertepaaren folgt

$$\frac{(a_2 - a_1)(w_2 - w_1)}{(a_3 - a_2)(w_1 - w_2)} = A \quad R = \frac{A \cdot w_1 - w_2}{1 - A}.$$

Hieraus findet man L , das zunächst als unbekannt betrachtet werden mußte, weil es wegen der Kaliberfehler nicht mit der vollen Brückenlänge übereinstimmt. Das berechnete R hat als wahre Länge zu gelten. Diese Kalibrierung erlaubt auch sogleich die Werte von a als Leitfähigkeiten auszudrücken, da $\frac{1}{w} = \frac{a}{L - a} \cdot \frac{1}{R}$, falls R gar nicht variiert wird.

Aus

$$LR = a_1 w_1 + a_1 R = a_2 w_2 + a_2 R \dots$$

folgt auch R als

$$R = \frac{a_1 w_1 - a_2 w_2}{a_2 - a_1}$$

$$L = \frac{a_1 w_1}{R} + a_1 = a_1 \left(1 + \frac{w_1}{R}\right) = a_2 \left(1 + \frac{w_2}{R}\right).$$

Indessen empfiehlt sich die Berechnung mit drei Werten, weil sie nur die Differenzen von a enthält, somit der unsichere Wert des Nullpunktes von a und L nicht eingeht.

Kalibrierung eines Meßdrahtes nach der Methode von Strouhal und Barus. Von dem Vorhandensein eines richtigen Rheostaten unabhängig ist die Methode von Strouhal und Barus, die im Prinzip an die S. 103 erwähnte Methode zur Kalibrierung von Kapillaren erinnert.

Man stellt zehn annähernd gleiche Widerstände aus Manganin oder Konstantandraht her (deren Summe von derselben Grössenordnung ist wie der Widerstand des Meßdrahtes), indem man gleichlange Stücke eines passenden mit Seide besponnenen Drahtes an den Enden an starke Kupferbügel anlötet, die man gut amalgamiert. Die Widerstände werden zweckmäßig in Glasröhren gesteckt, in deren Enden die Kupferbügel eingekittet werden (Fig. 332). Parallel der Meßbrücke M (Fig. 333) wird eine



Fig. 332.

hölzerne Latte hingelegt, welche in je 10 cm Entfernung elf Quecksilbernapfe enthält, und die zehn Widerstände werden

der Zeichnung (Fig. 333) entsprechend gleichlaufend mit dem Meßdraht angeordnet. Die Verbindung der äußersten Quecksilbernapfe mit den Enden a und b des Meßdrahtes wird durch kurze, dicke Kupferdrähte hergestellt, die an dem einen Ende gut amalgamiert sind. Die Leitungsdrähte des Elementes werden mit den Enden a und b verbunden; man bringt die Leitungen des Galvanometers in den Quecksilbernapf 2 und an den Schlitten des Meßdrahtes und sucht mittels desselben den Ort auf, wo der Ausschlag verschwindet. Nun wird der erste mit irgendeinem Abzeichen versehene Widerstand r mit seinem Nachbar zur Rechten vertauscht; man bestimmt die Stellung des Schlittens, indem die Galvanometerleitung einmal mit 2, sodann mit 3 verbunden ist, und

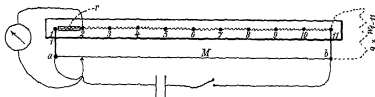


Fig. 333.

notiert beide Ablesungen. Deren Unterschied entspricht einem Stück des Meßdrahtes, dessen Widerstand denselben Bruchteil des gesamten Meßdrahtwiderstandes ausmacht, wie der markierte Draht von der Summe aller zehn Widerstände. Der markierte Widerstand r wird nun zwischen 3 und 4 gebracht und wie früher verfahren, bis man schließlich r zwischen 10 und 11 hat, wo statt der beiden Ablesungen wieder nur eine, mit der Galvanometerleitung in 10, nötig ist. Durch diese Messungen hat man auf dem Meßdraht zehn gleichwertige Stücke bestimmt, von denen jedes nahezu ein Zehntel des Ganzen ist. Man addiert alle

zehn Werte, teilt die Differenz gegen 1000 mm in zehn Teile und korrigiert jeden Einzelwert um diesen Betrag, so daß nunmehr die Summe genau 1000 mm ausmacht. Addiert man nun noch folgeweise die einzelnen korrigierten Strecken in der Weise $1, 1+2, 1+2+3 \dots$, so hat man in den erhaltenen Zahlen die Punkte, welche den aufeinanderfolgenden Zehnteln des Meßdrahtes entsprechen, und die Unterschiede dieser Werte gegen 100, 200, 300 . . . mm sind die an den entsprechenden Stellen anzubringenden Korrekturen.

Beispiel.

Stellung des Kontaktes, die dem linken rechten Ende des wandernden Drahtstückes entspricht		Unter- schied	Korrektion	Draht- längen der einzelnen Zehntel des Meßdrahtwider- standes	End- punkte	Korrektion an den End- punkten der Zehntel
(Klemm- schraube)	101,2 mm	101,2	- 0,51	100,69	100,69	- 0,7
100,2	201,2	101,0	- 0,51	100,49	201,18	- 1,2
202,5	303,2	100,7	- 0,51	100,19	301,37	- 1,4
301,6	401,9	100,3	- 0,51	99,79	401,16	- 1,2
401,8	502,0	100,2	- 0,51	99,69	500,85	- 0,8
500,1	600,2	100,1	- 0,51	99,59	600,44	- 0,4
601,3	701,7	100,4	- 0,51	99,89	700,33	- 0,3
700,1	800,3	100,2	- 0,51	99,69	800,02	$\pm 0,0$
801,7	901,7	100,0	- 0,51	99,49	899,51	+ 0,5
	(Klemm- schraube)	101,0	- 0,51	100,49	1000,00	
899,0		1005,1		1000,00		

Das erste Zehntel kann in ganz ähnlicher Weise kalibriert werden, wenn man an Stelle der direkten Verbindung, zwischen b und den Quecksilbernäpf 11 den neunfachen Widerstand des ganzen Kalibrierdrahtes einschaltet (Fig. 333), punktiert und dann wie oben verfährt. Die Summe der „Unterschiede“ wird auf den Wert des ersten Zehntels gebracht; im vorigen Beispiel also auf 100,7¹⁾.

Den abgekürzten Meßdraht (S. 434) kalibriert man, indem man zunächst nur zwei gleichlange Drahtstücke in der Kalibriervorrichtung

¹⁾ Vgl. weiter Heerwagen, Zeitschr. f. Instrum. 10, 170 (1889); Guzman, Zeitschr. f. Elektrochem 19, 301 (1915); Raus, ebenda 23, 269 (1917). An Stelle der Strouhal-Barusschen Latte verwendet man mit Vorteil einen aus zehn gleichen Einzelwiderständen zusammengesetzten Widerstandskasten mit Laufstopfen, wie solche z. B. von Hartmann u. Braun hergestellt werden (s. u.). Dann entfällt die Korrektur für die Ungleichheit der Einzelwiderstände.

anwendet (Fig. 334). Man sucht den Punkt der Stromlosigkeit, vertauscht hierauf die beiden Drähte und stellt wieder ein. Das arithmetische Mittel beider Einstellungen entspricht der Widerstandsmitte. Man verlängert oder verkürzt den aufgewickelten Draht so lange, bis die Widerstandsmitte mit dem Teilstrich 500 zusammenfällt. Im übrigen wird wie oben verfahren, nur daß man die Summe der fünf ersten Unterschiede zu 500 ergänzt.

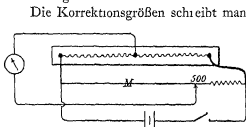


Fig. 334.

Die Korrekturen schiebt man zweckmäßig an den entsprechenden Stellen auf den Maßstab und bringt sie an den gemachten Ablesungen vor dem Niederschreiben des Resultates an. Für die zwischenliegenden Stellen des Meßdrahtes kann man die Korrekturen einfach

interpolieren, am besten auf graphischem Wege.

Widerstandssätze. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, daß die Fehler — richtige Behandlung vorausgesetzt — weniger als 0,001 betragen und für die vorliegenden Zwecke meist vernachlässigt werden können. Will man sich auf das Notwendigste beschränken, so genügen die Wider-

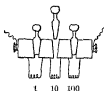


Fig. 335



Fig. 336.

stände 10, 100 und 1000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 2000 oder 10000 Ohm wesentliche Vorteile.

Die Widerstandssätze sind meist¹⁾ nach dem Schema 1, 2, 2, 5, 10, 10, 20, 50 usw.

oder 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40 usw. oder $10 \times 1, 10 \times 10$ usw. eingeteilt. Das Einschalten eines Einzelwiderstandes geschieht entweder durch Herausziehen des Stöpsels, der ihn kurz schließt (Fig. 335) oder durch Versetzen des Stöpsels mit dem Zuleitungsdraht (Fig. 336). Im ersteren Falle kommt man mit wenig Einzelwiderständen, im letzteren mit weniger (und mit einfacheren) Stöpseln aus.

Über die Behandlung der Stöpsel ist S. 405 das Erforderliche gesagt. Das gleiche gilt von Schleifkontakten, die ebenfalls bei Wider-

¹⁾ Die geringste Zahl von Einzelwiderständen verlangt das Schema 1, 1, 2, 4, 8, 16, 32 . .

standssätzen zuweilen benutzt werden. Beim Nichtgebrauch werden sämtliche Stöpsel gelockert; beim Gebrauch die erforderlichen Stöpsel fest eingedreht. Man beachte bei der Anschaffung eines Rheostaten, daß durch Schrauben oder „Laufstöpsel“ die Möglichkeit gegeben ist, von den einzelnen Messingklotzen Abzweigungen herzustellen.

Die Stromstärke, die durch einen Widerstand von üblichen Dimensionen geschickt wird, darf bei Präzisionsmessungen $\frac{0,3}{\sqrt{w}}$ Ampere nicht übersteigen, wenn w den Widerstand in Ohm bedeutet. Bei weniger genauen Messungen darf ohne Gefahr für den Widerstand kurze Zeit der fünf- bis zehnfache Strom durchgeschickt werden. Kurze, starke Überlastung pflegt weniger zu schaden als schwache von langer Dauer. Tauchen die Widerstände in Petroleum, so sind die zulässigen maximalen Stromstärken dreimal so groß.

Kalibrierung eines Widerstandssatzes. Das Schema der Schaltung ist in Fig. 337 abgebildet. Es werden mit Hilfe des zweckmäßig verlängerten Meßdrahtes M ($1 + 2 + 2 + 5$) Ohm mit 10 Ohm verglichen, worauf die beiden verglichenen Widerstände vertauscht werden, was mit Hilfe des Kommutators K geschieht. Waren die Widerstände gleich, so ist das Galvanometer auch nach dem Vertauschen stromlos. Andernfalls muß der Kontakt um a Millimeter verschoben werden. Das Verhältnis der Widerstände ist dann $\frac{1000 \pm 2a}{1000}$, vorausgesetzt, daß der Widerstand der Verbindungsdrähte und des Kommutators so klein sind, daß man sie vernachlässigen kann.

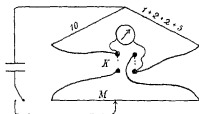


Fig. 337

In ähnlicher Weise vergleicht man ($1 + 2 + 2 + 5$) mit dem anderen 10-Ohm-Stück, dann (2×10) Ohm mit 20 Ohm usw. Die Korrekturenrechnung wird nach S. 82 geführt, indem man vorläufig ($1 + 2 + 2 + 5$) Ohm als richtig annimmt. Das Schema der Kalibrierung für anders zusammengestellte Widerstandssätze ist leicht aufzustellen. Die kleineren Widerstände vergleicht man ebenso, nur muß man einen 1-Ohm-Widerstand aus einem anderen Rheostaten zu Hilfe nehmen, indes genügt in den meisten Fällen eine Kalibrierung der Widerstände von 10 Ohm aufwärts.

Herstellung von Widerständen. Sollen Widerstände auf 0,05 % bis 0,1 % richtig sein, was bei den Aufgaben der physikalischen Chemie fast immer genügend ist, so ist ihre Herstellung eine leichte Arbeit.

Für die meisten Zwecke (bis etwa 1000 Ohm) dient doppelt mit weißer Seide umspinnener Draht. Von den Legierungen kommen Manganin¹⁾ (86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni; $\alpha = 43 \times 10^{-6}$) und Konstantan (60 % Cu, 40 % Ni; $\alpha = 50 \times 10^{-6}$) wegen ihres verschwindend kleinen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes in Frage. Manganin hat zudem gegen Kupfer und Messing eine äußerst kleine thermoelektromotorische Kraft, rostet aber in der Laboratoriumsluft, während das sehr beständige Konstantan gegen Kupfer die erhebliche E. K. von etwa 40 Mikrovolt für 1° C zeigt.

Man wählt einen passenden Draht, so daß die erforderliche Länge nicht weniger als 2 m beträgt, bestimmt für ein Meter den Widerstand auf 0,01 genau und berechnet, welche Länge für den gewünschten Wert erforderlich ist. Diese Länge wird mit 10 cm Überschuß abgeschnitten.

Die erforderlichen Drahtdurchmesser betragen etwa $\frac{1}{\sqrt[3]{\alpha \rho}}$ mm für Manganin und $\frac{1,1}{\sqrt[3]{\alpha \rho}}$ mm für Konstantan.

Des bequemeren Handhabens wegen werden die Widerstände aufgewickelt und zwar „bifilar“, um Selbstinduktion zu vermeiden. Man biegt (nicht knicken!) den Draht in der Mitte zusammen und wickelt die beiden Teile gemeinsam um den Finger oder um ein zylindrisches Stück Holz. Die erhaltene Rolle wird abgestreift, mit etwas dünnem Bindfaden festgebunden und mit konzentrierter alkoholischer Schellacklösung getränkt. Nach dem Erstarren hat man ein kompaktes, bequem zu handhabendes und zu befestigendes Stück. Die Enden des Drahtes werden hinreichend lang gelassen, um die Regulierung und Befestigung bewerkstelligen zu können.

Da frisch gewickelte Rollen einige Zeitlang ihren Widerstand ändern, so ist es gut, durch etwa sechsstündiges Erhitzen im Trockenschrank bei etwa 140° diesen Prozeß zu beschleunigen.

Hölzerne, gläserne und Metallspulen sind nur für beträchtliche Drahtlängen nötig, letztere haben indes den Vorteil der besseren Wärmeabgabe und werden daher, mit schellackiertem Seidentaft umklebt, für Präzisionswiderstände verwendet²⁾.

¹⁾ Zu beziehen durch O. Wolff, Berlin W, Karlsbad 15, Schniewindt, Neuenrade i. Westf.; Heiz- u. Widerstandsgesellschaft, Menden (Kr. Iserlohn). Sehr dünner Draht — für hohe Widerstände — muß kalt gezogen werden. Er zeigt deshalb längere Nachwirkung.

²⁾ Manganinspulen auf lackiertem Holz sind für genaue Messungen nicht brauchbar. Feuchtigkeit wird wirksam durch einen dünnen Überzug von Hartparaffin ferngehalten. Die Feuchtigkeitsaufnahme von Spulen bewirkt Dehnung

Das Abgleichen geschieht in der Wheatstoneschen Schaltung. Hat man einen richtigen Widerstandssatz, so ist die Fig. 330, S. 435 angedeutete Schaltung die bequemste, wo man an Stelle des Meßdrahtes MN den abzugleichenden Widerstand schaltet.

Andernfalls benutzt man die Schaltung Fig. 338. Die Zweige a und b sind durch einen (zweckmäßig „verlängerten“) Meßdraht gebildet, während in c ein Widerstand von annähernd demselben Betrage wie der zu kopierende (etwa ein passendes Stück deselben Drahtes) kommt. Man gleicht die Brücke mit dem Normalwiderstand N ab, legt dann die Wippe um und verändert den Widerstand W so lange, bis die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Zur Sicherheit macht man noch eine Beobachtung mit N und eine mit W .

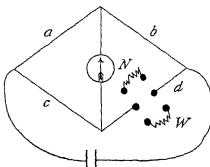


Fig. 338.

Um das Verlängern und Verkürzen des Drahtes W bequem bewerkstelligen zu können, nimmt man seine Enden zwischen zwei stark federnde Klammern aus Kupfer (Fig. 339), die an der Wippe angebracht sind. Nach erreichtem Ausgleich wird der Draht unmittelbar an der Klammer umgeknickt, so daß man die Länge auf einige Zehntel Millimeter genau festgelegt hat.

Zu weiterem Gebrauch sind die Widerstände an dicke Kupferdrähte, Messingklötze oder die anderen vorhandenen Apparateile zu befestigen, zwischen welchen sie zur Geltung kommen sollen. Die Befestigung geschieht entweder durch Klemmen oder Löten (s. w. u.); letzteres ist der Unveränderlichkeit wegen vorzuziehen.

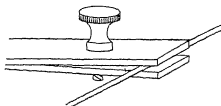


Fig. 339.

des Drahtes und damit Erhöhung des Widerstandes. Man kann diesen Effekt erheblich dadurch verkleinern, daß man die Spulen durch Anbringen von Schlutzen nachgiebig macht. Vgl. Lindeck, Zeitschr. f. Instrum. 28, 229 (1908). Über die Konstanz und Genauigkeit von Manganinwiderständen vgl. Jaeger u. Lindeck, ebenda 18, 97 (1898); 26, 18 (1906); Jaeger u. v. Steinwehr, ebenda 33, 203 (1913).

Für selbsthergestellte Verbindungen sind Quecksilberkontakte die geeignetsten. Fig. 341 zeigt das Modell eines derartigen Widerstandsatzes. Die zweite Reihe von Quecksilbernapfen dient zur Aufnahme der herausgezogenen Kupferbugel.

Sehr große Widerstände (von 500 oder 1000 Ohm aufwärts) lassen sich in der obigen Weise aus verschiedenen Gründen (Selbstinduktion und Kapazität bei Wechselstrommessungen) nicht brauchbar herstellen. Sie werden entweder nach Chaperon unifilar gewickelt (vgl. S. 507),

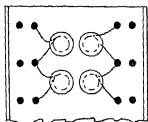
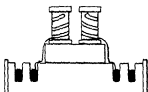


Fig. 340.

oder bequemer nach Feußner¹⁾ durch Aufwickeln von dünnem Konstantanband auf kartendicke Glimmerblättchen, die zuvor mit Schellacklösung bestrichen sind, erhalten²⁾.

Große Widerstände von nicht ganz abgerundetem Betrage stellt man sich nach dem Vorgang der Physik.-Techn. Reichsanstalt am einfachsten durch in Glas eingebranntes Platin her. „Glanzplatin“ (flüssigkeit³⁾) wird verdünnt, und damit mittels einer Ziehfeder ein Strich auf einer dünnen Glasplatte (weißes Objekttraggelass) gezogen. Nach dem Trocknen wird die Platte vorsichtig bis zur ganz schwachen Rotglut erhitzt, was bei nötiger Vorsicht über und in der Gebläselampe geschehen kann. An den erforderlichen Stellen werden dünne, an

den Enden verzinnte Drahte mit Weichlot ohne Lötwasser angelötet. Man erhält auf diese Weise mit Leichtigkeit Widerstände von 10 000 Ohm auf 10 cm Länge. Größere Widerstände erhält man durch Ziehen einer Spirale auf ein Verbrennungsrohr. Derartige Widerstände können durch vorsichtiges Kratzen (unter der Lupe) vergrößert und auf den gewünschten Betrag gebracht werden. Sie sind indes nicht ganz konstant.

Noch weniger konstant sind Graphitwiderstände, die man durch Ziehen von Bleistiftstrichen auf einer matten Glasplatte erhält. Die Enden werden galvanisch verкупfert, indem man sie unter der Kupfer-

¹⁾ Voits Sammlung elektrochemischer Vorträge I, Heft 3

²⁾ Konstantanband ist im Handel zu haben, z. B. bei Schniewindt in Neuenrade; Hartmann u. Braun in Frankfurt; Heiz- u. Widerstands-gesellschaft, Menden (Kr. Iserlohn)

³⁾ Von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M., die auch andere Enbrennflüssigkeiten liefert (Gold, Silber). Über Glanziridium vgl. Westhaver, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 65 (1904).

vitriollösung mit der Kathode berührt. Die Platten werden hierauf mit Wasser und Alkohol abgespült. An die verkupferten Stellen werden dünne Drähte angelötet. Das Justieren geschieht durch Verbreitern oder teilweises Abwischen der Striche. Zwischendurch wird heftig abgeklopft oder mit trockener Luft abgeblasen (Lorenz). Man erhält so Widerstände bis zu mehreren Millionen Ohm.

Eine andere Art Graphitwiderstände erhält man durch Einstampfen eines Gemenges von Graphit- und Gipspulver in Rinnen, die in Hartgummi oder Holz geschnitten sind. Ebenfalls stark temperaturabhängig sind die sonst recht bequemen „Silit“-widerstände, welche als Radiozubehör im Handel zu haben sind¹⁾.

Neuerdings werden unter dem Namen „Mult-Ohm“ in Glasröhren eingelagerte, zylindrische und spiralförmige Kohlewiderstände von 10^6 – 10^7 Ohm hergestellt²⁾, die starke Belastung vertragen und auch für Wechselstrom ihre Werte behalten. Auch sie sind nicht unabhängig von der Temperatur (etwa $1,6\%$ pro Grad).

Fein einstellbare Widerstände („Schraubenrheostaten“) erhält man, wenn man nach Th. Engelmann³⁾ Kohlscheiben direkt oder besser mit Zwischenlagen von Kohlegrus aufeinanderlegt und mittels einer Schraube zusammendrückt⁴⁾.

Große, sehr konstante und billige Widerstände für Schwachstrom kann man mittels der Mannit-Borsäurelösung (Magnanini) herstellen. Man lost 60 g Mannit und 20 g Borsäure zu 1 l auf, füllt die Flüssigkeit in U-förmige Glasröhren und setzt Platindrahtelektroden ein. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 25° etwa $1,10^7$ und ändert sich nur um 2% pro Grad (Nernst⁵⁾). Mittels Röhren verschiedener Länge und Weite kann man so einen Widerstandssatz aufbauen⁶⁾.

¹⁾ Die gangbaren Größen liegen zwischen $0,5 \cdot 10^6$ und $5 \cdot 10^6$ Ohm. Die Hersteller, Gebr. Siemens in Berlin-Lichtenberg, liefern jedoch auch Stäbe von viel kleineren Widerständen.

²⁾ Vgl. Lilienfeld u. Hofmann, Elektrotechn. Ztg 1920, Heft 44. – Hersteller: Langnese, Leipzig, Sternwartenstr.; vgl. auch Skaupy u. Ewest, Zeitschr. f. techn. Phys. I, 1167 (1920).

³⁾ Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 153 (1887).

⁴⁾ Konstante große Widerstände soll man nach Rood, Beibl. 26, 1081, durch Auftragen von Manganperoxyd auf Kobaltglas erhalten.

⁵⁾ Andere Kombinationen sind CdJ_2 in Amylalkohol und – nach Campbell, Phil. Mag. 23, 668 (1900) – Alkohol–Xylol. Die letztgenannten liefern Gunther u. Tegetmeyer, Braunschweig, fertig montiert.

⁶⁾ Da die Rohrenden für Aufnahme der Elektroden ev. etwas erweitert werden müssen, kann bei Abgleichung von Meßwiderständen dieser Art der „Ausbreitungswiderstand“ an der Übergangsstelle in Betracht kommen. Er

Regulierwiderstände¹⁾ für stärkere Ströme kann man sich auf mannigfaltige Weise herstellen. Meist verwendet man Spiralen aus Konstantan, deren Enden an Kupferdrähte hart angelötet sind. Sie werden an Porzellanknöpfe befestigt, die auf eisen- oder asbestbekleidete Holzrahmen geschraubt sind. Die Kupferdrähte führen zu der Schaltvorrichtung, die meist aus einem Kurbelkontakt besteht. Die erforderliche Drahtstärke ergibt sich aus der Tatsache, daß 1 cm² Metalloberfläche bei 100° C etwa 0,4 Watt, bei 200° etwa 1 Watt, bei 400° etwa 4 Watt dauernd an die umgebende Luft abgeben kann. Schwärzen der Oberfläche (Kienruß mit Schellacklösung) sowie Verwendung von flachgewalztem Draht ist vorteilhaft.

Ballastwiderstände der verschiedensten Formen sind fertig käuflich²⁾. Die Belastbarkeit eines Drahtwiderstandes wird sehr erhöht, wenn man ihn in ein Petroleumbad setzt, das mit wasserdurchflossenen Bleirohren versehen ist. Kleine Starkstromwiderstände konstruiert man aus Nickeldraht oder Konstantanband mit Kurbelschaltung. Näheres darüber in elektrotechnischen Preislisten³⁾.

Die Verwendung von Glühlampen zu Widerstandszwecken ist wohlbekannt. Die Lampen werden hauptsächlich parallel geschaltet und verbrauchen pro Kerze etwa 3,3 Watt, wenn sie Kohlefäden haben.

Eine Kohlefadenlampe von k Kerzen für 110 Volt hat also — bei voller Belastung — den Widerstand $\frac{110^2}{3,3 k} = \frac{3,7 \cdot 10^3}{k}$ Ohm, eine Lampe für 220 Volt $\frac{220^2}{3,3 k} = \frac{15 \cdot 10^3}{k}$.

Eine Lampe für 220 Volt läßt sich ersetzen durch vier für 110 von derselben Kerzenzahl in Serienschaltung, eine für 110 durch vier parallel geschaltete für 220 Volt. Metallfadenlampen brauchen nur etwa 1 Watt und eignen sich darum nicht für diesen Zweck. Auf das von Heräus-Hanau hergestellte Widerstandsmaterial Platinsilizium, sowie auf die Verwendung von elektrolytischen Widerständen (für stärkere Ströme

läßt sich durch Näherungsformeln ermitteln und ist z. B. für kugelförmige Erweiterungen proportional der Rohrlänge, vermehrt um den k -fachen Betrag des Rohrradius. Dieser Faktor k liegt in der Nähe von 0,82 (vgl. auch Daniell, Phil. Mag. [6] 30, 137 u. 248 [1915]).

¹⁾ Einen automatischen Regulierwiderstand für Ströme von etwa 5 Amp. hat Sackur angegeben, vgl. Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 674 (1907); siehe auch O. Hahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 531 (1903).

²⁾ Bezugsquellen: Gebr. Ruhstrat, Göttingen.

³⁾ Über eine besondere Form vgl. Fredenhagen, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 749 (1907); über Leistung und Behandlung von Starkstromwiderständen Orlich, Zeitschr. f. Instrum. 29, 241 (1909).

Sodalösung zwischen Eisenelektroden) soll nur hierdurch hingewiesen werden¹⁾.

Widerstandsdrähte (Belastbarkeit, Isolationsdicke). Die meist üblichen Materialien sind Nickelin, Manganin und Konstantan²⁾. Das letztgenannte eignet sich besonders dann, wenn der Temperaturkoeffizient möglichst klein sein soll, Manganin rostet ein wenig an der Luft und hat eine etwas größere Temperaturabhängigkeit, ist aber trotzdem das meistgebrauchte Material für Meßwiderstände, weil seine Thermokraft gegen Kupfer und Messing klein ist. Wenn es nicht auf Temperaturkonstanz ankommt, wie bei Meßbrücken (vgl. S. 433), so sind Platin und nichtrostender Kruppstahl V2A wegen ihrer Luftbeständigkeit sehr geeignet.

Die Belastbarkeit der Drähte hängt von den Umständen ab. Umspinnene und mit Isoliermasse geschützte Drähte halten die Wärme besser als blanke. In Petroleum eingesetzte Drähte vertragen wegen der Kühlwirkung wesentlich höhere Belastung.

Bei Widerstandskasten werden bisweilen die Maximalbelastungen von den Lieferanten angegeben. Als grobe Regel merke man folgende.

Die maximal zulässigen Belastungen i freier Drähte für kurze Dauer in Ampere lassen sich mit hinreichender Genauigkeit durch die Formel

$$i = kd(1 + \sqrt{d})$$

ausdrücken, wo d den Durchmesser in mm (zwischen 0,2 und 4,0), k eine Konstante bedeutet, die für Nickelin 7,6, Manganin 2,5, Konstantan 6,6, Reinnickel 5,6 beträgt.

Für freihängende Kupferdrähte genügt folgende kleine Tabelle³⁾ der dauernden Maximalbelastung:

d	1	4	10	50
i	6	20	40	100

Für manche Zwecke ist die Kenntnis der Isolationsdicke geschützter Drähte erwünscht. Diese beträgt durchschnittlich bei einfach umspinnenem Draht 0,02 mm (Seide), 0,05 mm (Baumwolle), bei doppelt

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 43 (1900); 8, 125 (1902).

²⁾ Nickelin besteht aus etwa 54 % Cu, 26 % Ni, 20 % Zn; Manganin aus 84–86 % Cu, 2–4 % Ni und 12 % Mn, Konstantan aus 50–60 % Cu und 40–50 % Ni. Andere gelegentlich gebräuchliche Legierungen – für grobe Widerstände – sind Rheotan, Chromnickel, Kruppin. Über spezifischen Widerstand vgl. S. 400, Tabelle.

³⁾ Zahlen nach Kalender f. Elektrotechn. Dasselbst weitere Angaben.

umsponnenem 0,035 mm (Seide), 0,10 mm (Baumwolle)¹⁾. Für emaillierte Drahte variiert der Wert mit dem Durchmesser; hier beträgt der Gesamtdurchmesser d_1 , wenn der nackte Draht d zeigt,

$$d_1 \approx d + 0,078 \sqrt{d}.$$

Für $d = 1$ mm ist also $d_1 = 1,078$, für $d = 0,1$ mm $d_1 = 0,090$.

Die Abschmelzstromstärke i (in Ampere) dünner Drahte hängt vom Material ab. Silberner Sicherungsdraht von $d = 0,08$ bis 0,3 mm Stärke schmilzt durch bei

$$i \approx 85 \cdot d^{\frac{1}{2}} \quad \sqrt{i} = 4,4 \sqrt{d}.$$

Die ganz dünnen Haardrähte²⁾ von $0,02 < d < 0,05$ folgen hinreichend nahe (auf einige Prozent) der gleichen Formel, der Faktor 85 ist hier durch folgende Werte zu ersetzen:

Ag	Cu	Fe	Au	Ni	Pt	Zn
140	132	36	120	74	85	—
Phosphorbronze	Stahl	Manganin	Konstantan	Messing		
85	36	74	64	91		

Bei sehr kurzen Stücken (unter 1 cm) erhöht sich die Belastbarkeit etwas durch die Wärmeableitung der Anschlußteile.

Relais. Unter einem Relais versteht man eine Vorrichtung, welche durch einen schwachen Strom betätigt wird und dabei einen stärkeren ein- oder ausschaltet. Man benutzt derartige Apparate dann, wenn entweder der schwache Strom nicht ausreichen würde, um irgendeine gewünschte Wirkung zu geben, oder der starke an irgendeiner Stelle der Anordnung Schaden anrichten könnte. Der erste Fall liegt bekanntlich bei den telegraphischen Fernleitungen vor, der zweite etwa bei dem Betrieb von Heizströmen (vgl. Kap. 5).

Die einfachste Form des Relais ist ein Elektromagnetanker A irgendwelcher Form, der durch den schwachen Strom bewegt wird und Kontakte für den starken trägt. Diese Kontakte können so angeordnet sein, daß sie bei Wirkung des schwachen Stromes S geschlossen werden

¹⁾ Der Gesamtdurchmesser des geschützten Drahtes übertrifft also den des nackten um den doppelten Betrag dieser Werte. — Berechnet auf Grund der Angaben im Kalender f. Elektrotechniker. Literatur bei Edler u. Schuster, Helios 17, S. 229 u. 244 (1911).

²⁾ Zu beziehen von Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M. — Die Koeffizienten sollen nur näherungsweise genügen; eine kleine Erweiterung der Formeln gibt wesentlich besseren Anschluß an beobachtete Werte; doch wird dies kaum jemals erforderlich sein.

oder sich öffnen. Das ist leicht bei Ankerrelais zu erzielen. In Fig. 341 wurden die Kontakte c_1 oder c_3 bei Anziehung des Ankers wirksam werden, c_2 oder c_4 bei seiner Lösung¹⁾ durch die Feder F . In solcher Weise kann man auch beliebige andere Relaisanordnungen einrichten.

Man unterscheidet Ruhestrom- und Arbeitsstromapparate. Bei diesen werden die Kontakte (c_1, c_3) erst durch den Schluß des für die meiste Zeit offenen Stromes S betätigt, bei den Ruhestromrelais ist c_1 (oder c_3) fast immer geschlossen und öffnet sich nur, wenn der Strom S (für kurze Zeit) unterbrochen wird. Die Wahl zwischen beiden Formen hängt von den besonderen Umständen ab, bei Laboratoriumsanordnungen hat in der Regel der Unterschied keine Bedeutung.

Die Stärke des Stromes S , die den Anker (Fig. 341) eben noch gegen die Kraft der Feder F geschlossen halt, braucht nicht genau in der Mitte zwischen der zu liegen, bei welcher der Anker eben losgelassen, und der, durch welche er eben wieder angezogen wird. Die hieraus sich ergebende Asymmetrie kann für die Entscheidung in Betracht kommen, ob man Arbeits- oder Ruhestrom benutzen soll. Sie läßt sich übrigens verschieben, wenn die Feder F eine Spann- und Nachlaßvorrichtung hat. (Für andere Relaisformen gilt dies entsprechend.)

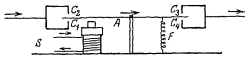


Fig. 341.

Die Vielsertigkeit der elektrischen Vorgänge erlaubt sehr verschiedenartige Konstruktion des Relais schon bei Gleichstrom. Es ist aber natürlich auch die Verwendung von Wechselstrom denkbar, und in diesem Falle lassen sich Frequenz und Amplitude (und zwar auch asymmetrisch) durch Kapazitäts- und Induktionswirkungen beeinflussen, so daß mannigfaltige Anordnungen für verschiedene Zwecke möglich sind.

Ferner kann man auch Wärmewirkungen des elektrischen Stromes auf den Schaltteil wirken lassen, oder die Helligkeit eines durch den Strom gespeisten Leuchtkörpers durch Vermittlung von photoelektrischen Anordnungen (Selenzelle, Elster- und Geitel'sche Kaliumzelle²⁾ usw.) zur Schaltwirkung verwenden.

Bei den auf elektromagnetischer Wirkung beruhenden Apparaten läßt sich der Hebelanker durch einen rotierenden ersetzen. Hierdurch erzielt man leicht eine feinere Empfindlichkeit, da ein von der gedrehten Achse mitbewegter radialer Arm bei genügender Länge schon sehr ge-

¹⁾ Unter Umständen kann man natürlich beide Wirkungen ausnutzen; z. B. für Umschaltung bei verschiedenen Starkstromkreisen.

²⁾ Vgl. Kap. Optik. Über Elektronenröhren als Relais vgl. S. 541 ff.

ringe Winkelbewegungen zur Wirkung bringen kann, während ein Hebelanker gleiche Ausschläge aus konstruktiven Gründen weniger bequem zu erreichen erlaubt¹⁾

Die Empfindlichkeit des elektromagnetischen Relais läßt sich durch Veränderung der mechanischen Gegenkraft (etwa der Feder in Fig. 341) und der Magnetwicklung²⁾ weitgehend verändern, zwischen der groben Wirkung des Thermostatenrelais, bei dem es nicht auf 0,1 Ampere mehr oder weniger ankommt, bis zu sehr fein ansprechenden Anordnungen, für die schon eine Schwankung der Stromstärke um 0,001 Ampere oder weniger von Bedeutung ist. Sie läßt sich auch dadurch sehr erhöhen, daß man den Anker nicht aus Weicheisen herstellt, sondern aus einem Magneten. Solche „polarisierte“ Relais werden z. B. in der Telegraphentechnik verwendet.

Die Stärke des durch das Relais zu steuernden Hauptstromes kann erheblich sein. Bei gewöhnlichen Thermostatenheizkörpern handelt es sich meist um ein oder zwei Ampere, doch kommen auch — z. B. bei elektrischen Öfen — höhere Anforderungen vor. Hierbei treten dann starke Öffnungsfunken auf, die nicht nur die Unterbrechung verzögern, ja ganz verhindern können, sondern auch die Kontakte zu schädigen vermögen. Platinkontakte zerstauben dann, auch Wolfram kann geschädigt werden. Am besten halten sich in solchen Fällen Kohlekontakte, aber auch sie werden abgenutzt. Um diese Funken zu unterdrücken, schaltet man dann parallel der Funkenstrecke Kondensatoren von passender Größe, und zwar mit Vorteil mehrere gleiche hintereinander. Von der dielektrischen Festigkeit³⁾ der Isolierlage des Kondensators hängt viel ab, ist sie zu klein, so erfolgt Durchschlag. Bei Wechselstrom werden diese Verhältnisse weit verwickelter.

Vorteilhaft verlegt man die Unterbrechungsstrecke in einen sauerstofffreien Raum. Dies ist erreichbar mit Glasröhren nach Fig. 301 u. 302⁴⁾. Solche Röhren können bis zu 5 Ampere vertragen, stärkere Ströme bewältigt man durch Parallelschaltung mehrerer Röhren. Für Hoch-

¹⁾ Für solche Zwecke eignen sich die kleinen leichten Formen der bei Telefonapparaten angebrachten „Sperrsignale“; sie sprechen auf eine einstellbare Minimalstromstärke an.

²⁾ Durch Unterteilung der Wicklung nach Lagen kann man die Empfindlichkeit sprunghaft veränderlich machen.

³⁾ Vgl. dazu die kleine Schrift von Gunther-Schulze, Die dielektrische Festigkeit (bei Kösel u. Pustet, München-Kempten), 1924.

⁴⁾ Solche Röhren liefert z. B. Heinz Bauer in Jena, Unterbrechungsvorrichtungen resp. Relais dieser Art F. Köhler u. R. Götz in Leipzig; große Formen Hartmann u. Braun in Frankfurt a. M.

spannung müssen sie nicht völlig evakuiert sein, sondern ein indifferentes Gas unter dem Druck einiger cm Hg enthalten. Für Meßzwecke eignet sich diese Anordnung nicht, wohl aber für stärkere Ströme von einigen Ampere.

Periodisch-automatische Schaltung. Statt der in unregelmäßigen Zeitintervallen erfolgenden Schaltung, wie sie die eben besprochenen Relaisvorrichtungen bewirken, wird bisweilen eine periodische Schaltung gebraucht, und zwar sowohl bei stärkeren Arbeits- wie bei schwächeren Meßströmen. Für diese verwendet man die rotierende Trommel, einen durch Uhrwerk oder elektromagnetisch gedrehten Zylinder¹⁾, auf dem Blechstreifen von passender Länge befestigt sind. Die Stromzu- und -abführung besorgen darauf schleifende, verstellbare Kontaktfedern. Die Dauer der Stromschlüsse und Pausen bestimmt sich nach Umfang, Winkelgeschwindigkeit und Streifenlänge. Die Zeiten sind bei gut arbeitendem Triebwerk auf 0,01–0,001 sec sicher²⁾.

Größere Frequenzen erzielt man mit einer Stimmgabel, die am Ende des Schenkels eine gegen ein Blech wirkende Kontaktspitze trägt und am besten elektromagnetisch betrieben wird. Derartige Instrumente sind im Handel, man muß sie von Zeit zu Zeit eichen, etwa mit Hilfe einer Jaquetschen Präzisionssekundenuhr³⁾.

Für viele Zwecke kann die Stimmgabel durch den billigen Apparat (nach Fig. 342) ersetzt werden. Als Oszillator dient eine Mundharmonikazunge *Z* für tiefe Töne. Man lötet auf das Ende einen leichten Draht *D*, befestigt das Ganze an den Deckel eines kleinen Windkastens *K* und bläst Druckluft (mit dem Wassergebläse oder einem Ventilator) durch. Dieser kleine Apparat arbeitet etwa auf 0,02 sec genau und kann natürlich auch zur Zeitregistrierung dienen, wenn man den Draht als Schreibhebel auf einer beruhten Trommel arbeiten läßt.

Große Frequenzen erzielt man auch durch einen Kontaktkranz auf einer schnell rotierenden Achse, etwa eines Elektromotors. Bei dieser Anordnung wie bei anderen, welche häufig und rhythmisch unterbrechen,

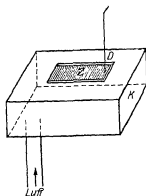


Fig. 342

¹⁾ Derartige Instrumente sind als „Kymographientrommeln“ im Handel

²⁾ Vgl. etwa Behrens u. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 113, 93 (1914).

³⁾ Fabrik für wissenschaftl. Chronometer. J. Jaquet in Basel

ist natürlich zu erwägen, ob die hierdurch verursachte Stromschwankung nicht wechselstromartig die übrige Versuchsanordnung stören kann, umgekehrt ist es möglich, Wechselstromeffekte zur periodischen Schließung von Stromkreisen zu verwenden; z. B. dadurch, daß man die eine Phase durch eine Ventilzelle (s. S. 412) absperrt und durch die andere einen Elektromagnetanker nach Fig. 341 betätigt.

Für die Regulierung mäßig starker Ströme eignen sich auch die Nernstschen Eisenwiderstände. Drähte oder Bänder aus reinem Eisen sind in ein glühlampenähnliches Glas in Wasserstoffatmosphäre eingesetzt. Sie regulieren automatisch durch die Widerstandserhöhung, welche durch Zunahme der Stromwärme veranlaßt wird.

Löten. Man unterscheidet Weich- und Hartlot. Ersteres besteht aus Zinn oder einer Legierung von Zinn und Blei und schmilzt bei sehr niedriger Temperatur; es ist daher sehr bequem anzuwenden, gewahrt aber nur sehr geringe Festigkeit. Hartlot¹⁾ schmilzt viel schwerer, ist aber zähe und gestattet, die gelöteten Stellen zu hämmern, zu biegen und sonst zu bearbeiten.

Um mit Weichlot zu löten, bedarf man eines Lötmittels. Das bequemste Lötwasser ist eine Lösung von Chlorzink. Handelt es sich um die Vereinigung kleiner Stücke, so ist es am einfachsten, diese in der gewünschten gegenseitigen Lage zu befestigen, sie an der Lötstelle mit Lötwasser zu benetzen und sie unter Berührung mit einem Stückchen Lot in der Flamme so lange zu erhitzen, bis das Lot schmilzt. Man tut gut, die Stücke vorher zu verzinnen. Das Lot wird hierbei zweckmäßig in Gestalt dünner Stängelchen verwendet. Es zieht sich sofort kapillar in die Fuge hinein. Man läßt erkalten, am besten unter Aufspritzen von Wasser, und reinigt die gelötete Stelle gut von den Resten des Chlorzinks.

Größere Gegenstände, welche man nicht in der Flamme erwarman kann, werden mit dem Kolben gelötet. Der LötKolben besteht aus einem prismatischen Kupferblock mit einer Schneide oder Spitze (für unseren Zweck wählen wir die kleinsten Formen von 5–6 cm Länge), der an einem eisernen Stabe mit holzernem Griff befestigt ist. Man erhitzt den Kolben, bis das Lot leicht darauf schmilzt, und reibt die Schneide mit etwas Lot auf einem Stück Salmiak hin und her, wodurch sie gut verzinnt wird. Die Löt-fuge wird wieder mit Lötwasser bestrichen, man

¹⁾ Max Cochius, Berlin S, Ritterstr. 113, liefert Hartlote, die nach Versuchen der Physik.-Techn. Reichsanstalt hergestellt sind, unter der Bezeichnung Silberschlaglot (etwa 40 % Cu, 50 % Zn, 10 % Ag.). Gute Hartlote kann man auch aus Kupfer und Silber allein erhalten (Ag.:Cu = 4:1, für höhere Temperaturen ist der Silbergehalt zu vermindern).

nimmt mit dem Kolben einen Tropfen Lot auf und führt ihn reibend die Lötfläche entlang, wodurch die berührten Stellen heiß genug werden, um das Lot anzunehmen und sich zu vereinigen. Nach dem Löten ist der Gegenstand mit Wasser abzuspuhlen.

Sehr bequemes Arbeiten ermöglichen die fertigen Lötmassen, z. B. „Tinol“¹⁾, bestehend aus Lötmetall, das mit einem Lötwasser zu einem Brei angerührt ist. Die Masse wird direkt aufgestrichen, ohne daß eine Vorbereitung des Gegenstandes nötig wäre, und dann das Ganze ohne Anwendung des Kolbens direkt erhitzt. Nachspulen ist hier nicht nötig.

Ist ein kleiner Gegenstand an einen großen zu löten, z. B. der dünne Draht einer Widerstandsrolle an einen messingenen Zapfen, so bestreicht man zuerst die Stelle des großen Gegenstandes, an welcher die Lötung erfolgen soll, mit Lötwasser und verzinnt sie mit dem Kolben. Dann wird der anzulöten Draht genau so weit mit Lötwasser bestrichen, als er angelötet werden soll, und dort ebenfalls verzinnt. Bei Widerstandsdrähten (S. 444) wird z. B. nur das umgebogene Ende verzinnt. Dann wird das verzinnte

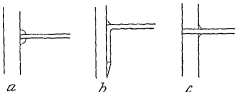


Fig. 343

Ende des Drahtes mit einer Spur Lötwasser befeuchtet, an die verzinnte Stelle des großen Gegenstandes gebracht und durch momentane Berührung mit dem recht heißen Lotkolben festgelötet. Sind an demselben Stück wiederholte Lötungen vorzunehmen, so werden alle Stellen zuerst verzinnt, ehe man mit dem Anlöten der einzelnen Stücke beginnt.

Da das Zinn-Bleilöt nur eine sehr geringe Scher- und Bruchfestigkeit hat, so müssen die zu lötenden Gegenstände, wenn sie einige Gewalt auszuhalten haben, so zueinander gepaßt werden, daß die Lötungen möglichst ausgedehnt sind und daß womöglich schon, abgesehen von der Lötung, ein gewisser Halt vorhanden ist. Einen Draht wird man z. B. nicht stumpf (Fig. 343a) an einen Stab löten, sondern entweder ihn rechtwinklig biegen, das abgegebene Stück flach klopfen und dieses anlöten (Fig. 343b), oder noch besser ein Loch vorbohren und ihn in diesem festloten (Fig. 343c).

Das Löten mit Hartlot ist anzuwenden, wenn die gelötete Stelle höhere Temperatur, einige hundert Grad, zu ertragen hat, oder wenn sie mechanisch hinlänglich widerstandsfähig sein muß, also gebogen,

¹⁾ In elektrotechnischen Geschäften und Werkzeughandlungen erhältlich. Zum Löten von Starkstromleitungen sind jetzt vielfach Stangen aus solchen Massen in Gebrauch.

gehammert oder sonst bearbeitet werden soll. Im Laboratorium benutzt man dazu am bequemsten die Gasgebläselampe; die harte Lötung wird dann bei kleinen Stückchen nicht viel umständlicher als die weiche. Hartgezogenes Messing und Stahl werden beim Hartlöten weich.

Man fugt die zu lotenden Stellen, die gut zueinander passend bearbeitet sein müssen, zusammen und erhält sie durch Zusammenbinden mit dünnem Eisendraht oder sonst auf geeignete Weise (z. B. Drähte durch Umeinanderwickeln) in ihrer Stellung. Die Fuge wird schwach benetzt und mit entwässertem Borax bepudert. Man lagert dann, falls es sich um größere Gegenstände handelt, das Stück auf eine große Holzkohle und legt noch einige Stück Kohle darüber, um die Hitze zusammenzuhalten, tut dann einige ganz kleine Schnitzel Hartlot (S. 452) an die Fuge und richtet die Gebläseflamme auf das Stück, wobei man zunächst vermeidet, die Lotstückchen zu treffen. Sowie der Borax geschmolzen ist, werden diese hinreichend festgehalten, daß man die Flamme auf die Fuge richten kann. Das Fließen des Lotes gibt sich durch eine plötzliche Bewegung an der Stelle und das Aufglänzen der metallischen Oberfläche zu erkennen; man entfernt dann die Flamme und läßt erkalten.

Beim Loten hat man immer darauf zu achten, daß die Stellen, an denen das Lot fließen soll, metallisch sauber sind. Im übrigen folgt das flüssige Lot den Gesetzen der Kapillarwirkung, zieht sich also selbsttätig in Fugen und Ritzen, falls es nur die Möglichkeit hat, da Metall zu benetzen, was eben durch das Lötmittel Chlorzink oder Borax bewirkt wird. Mit Weichlot gelotete Stellen, welche mit Quecksilber in Berührung kommen können, müssen gefirnißt werden, denn das Lot wird durch etwas Quecksilber so weich, daß man es zwischen den Fingern zerdrücken kann, und alle Verbindungen werden dadurch ganz unzuverlässig.

Fünfzehntes Kapitel

Elektromotorische Kraft

Das Cadmiumnormalelement¹⁾. Zur Herstellung genau bekannter elektromotorischer Kräfte dienen sogenannte Normalelemente, von denen das Cadmiumelement das zweckmäßigste ist.

¹⁾ Vgl. Jaeger, Normalelemente (Halle bei Knapp, 1902), wo Theorie, Praxis und ausführliche Literaturzusammenstellung; ferner Jaeger u. Lindeck, Zeitschr. f. Instrum. 21, 33 (1901); Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 98 (1900); Jaeger, Zeitschr. f. Instrum. 20, 308 (1900).

zweiten. Auf das Paraffin kommt ein rundes Korkscheibchen und auf dieses ein Sieglackverschluß. Das Verschließen kann auch durch Abschmelzen geschehen (Fig. 345)¹⁾

Das ganze Element wird, wie die Figur zeigt, auf einen Träger gesetzt, wozu auch ein passend ausgeschmittener Kork dienen kann. Die Dräthe werden an Klemmschrauben befestigt. Bleihaltiges Einschmelzglas ist

nach Möglichkeit zu vermeiden, wenigstens darf es nicht schwarz (reduziert) sein.

Die elektromotorische Kraft des Cadmiumelements beträgt

bei	0°	5°	10°	15°
	1,0189	1,0189	1,0189	1,0188 intern. Volt
	20°	25°	30°	
	1,0186	1,0184	1,0181	intern. Volt.

Zwischen 15 und 25° läßt sich die elektromotorische Kraft durch die Formel

$$1,0183 + 0,00004 (20^\circ - t^\circ) \text{ Volt}$$

darstellen.

Die transportablen Formen¹⁾, welche von der Reichsanstalt geeicht werden, enthalten nach dem Prinzip der Weston-Cic. keine festen Kristalle, sondern in 4° an Cadmiumsulfat gesättigte Lösung

Bei Anwendung von käuflichen „chemisch reinen“ Reagenzien betragen die durch Verunreinigungen bedingten Abweichungen vom Normalwert höchstens $\pm 0,2$ Millivolt. Die gefährlichste Verunreinigung ist die des Cadmiums durch Zink, wodurch die E. K. zu groß ausfällt. Eine einfache Prüfungs-

methode besteht nach Mylius und Funk²⁾ darin, daß man das Cadmium in einem offenen Porzellantiegel schmilzt und die Oxydschicht mittels eines Glasstäbchens durchbricht; enthält das Cadmium mehr als 0,01 % Zink, so bilden sich keine farbigen Oxydringe. Über elektrolitische Reinigung siehe daselbst. Eine Verunreinigung des Quecksilbers durch Cd-Amalgam ist streng zu vermeiden. Über Reinigung des Quecksilbers vgl. S. 186. Im allgemeinen genügt zweimaliges Schütteln mit Mercuronitratlösung; das Destillieren oder die elektro-

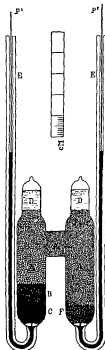


Fig. 345.

¹⁾ Vgl. W. Jaeger, Normalelemente und unten bei Fig. 346.

²⁾ Zetschr. f. anorgan. Chem. 13, 157 (1897). Hochreines Cadmiummetall liefert Kahlebaum.

lytische Reinigung sind meist überflüssig. Man prüft das Quecksilber, indem man seine E. K. gegen elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes (S 408) Quecksilber bestimmt. Als Elektrolyt dient mit überschüssigem Merkursulfat geschüttelte verdünnte Schwefelsäure. Mercurosulfat ist manchmal mit Merkursulfat verunreinigt, das beim Verreiben mit Quecksilber nicht vollständig reduziert wird. Alle diese Umstände, sowie eine etwaige unvollständige Sättigung der Cadmiumsulfatlösung, bewirken, daß die elektromotorische Kraft frisch zusammengestellter Elemente manchmal um 1 Millivolt zu groß ausfällt. In dem Maße, wie alle freiwilligen Vorgänge ablaufen, nähert sich die E. K. ihrem definitiven Wert, den sie meist schon nach 48 Stunden bis auf etwa 0,3 Millivolt erreicht. Das Schwarzwerden des Mercurosulfats im Lichte bedingt keine merkliche Änderung der elektromotorischen Kraft.

Die Korngröße des Merkursulfats ist bei den kauflichen Präparaten ziemlich stark verschieden; dieser Umstand kann Differenzen bis fast zu einem Millivolt verursachen. Ein grobkörniges Präparat¹⁾, das in dieser Beziehung ausreichend definiert ist, erhält man durch langsames Eintropfen von salpetersaurer Merkuronitratlösung in mäßig konzentrierte Schwefelsäure bei 80–100°.

Für manche Zwecke ist der innere Widerstand der beschriebenen Elemente (500–5000 Ω je nach der Schichtdicke der Paste und der Größe der Kristalle) zu groß. Man läßt dann die Cadmiumsulfatkristalle fort und wählt die Paste über dem Quecksilber nur 1 mm dick, ferner wird man den Querschnitt des Elements zweckmäßig vergrößern²⁾. Soll das Element transportiert werden, so ist es zweckmäßiger, an Stelle des Quecksilbers eine amalgamierte Platinelektrode zu verwenden. Auf die Paste *a* (Fig. 346), in welche diese Elektrode eingelegt ist, kommt eine Schicht gereinigter, mit mehrfach gewechselter gesättigter Cadmiumsulfatlösung gewaschener Asbest- oder Glaswolle *b*, welche durch eine durchlochte Porzellanscheibe *c* und den Glasstab *d* festgehalten wird³⁾.

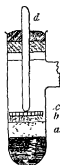


Fig. 346.

¹⁾ v Steinwehr, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 358 (1906); Zeitschr. f. Instrum. 25, 203 (1905) Dieses Präparat liefert – unter Kontrolle der Reichsanstalt – die Firma de Haen in Seelze b. Hannover.

²⁾ Vgl. Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 457 (1900); Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 758 (1900).

³⁾ Derartige Normalelemente können der Physik.-Techn. Reichsanstalt zur Prüfung und Beglaubigung eingesandt werden.

Die maximale Stromstärke, die ein Cadmumelement mit festen Kristallen dauernd ohne Änderung der elektromotorischen Kraft um mehr als 0,5 Millivolt vertragen kann, beträgt bei den durchschnittlichen Dimensionen (etwa 2 cm² Elektrodenfläche) etwa 0,1 Milliampere. Durch Kurzschluß verdorbene Elemente erholen sich allmählich. Bei Elementen mit sehr großem inneren Widerstand schadet Kurzschluß natürlich weniger.

Andere Normalelemente¹⁾. Neben dem Cadmumelement mit stets gesättigter Lösung ist noch unter dem Namen Weston-Element ein Element im Gebrauch, das sich vom obigen nur dadurch unterscheidet, daß das feste Cadmiumsulfat überall fehlt und die Lösung bei 4° gesättigt ist. Die E. K. desselben ist unabhängig von der Temperatur $\approx 1,0188$ Volt. Auch dieses Instrument ist eichfähig.

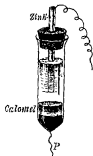


Fig. 347.

Fruher ausschließlich im Gebrauch, neuerdings durch das Cadmium- und das Weston-Element fast vollständig verdrängt, ist das Clark-Normalelement, das aus zehnpromzentigem Zinkamalgam, Zinksulfat in gesättigter Lösung, Mercurosulfat und Quecksilber besteht. Über die Herstellung siehe Jäger l. c.

Die E. K. ist $1,4328 - 0,00119(t - 15) - 0,000007(t - 15)^2$ intern. Volt. Der Temperaturkoeffizient ist also erheblich größer als der des Cadmumelements; zudem zeigt die elektromotorische Kraft ein starkes „Nachhinken“ bei Temperaturänderungen.

Ein gut (auf 0,1 Millivolt) definiertes Normalelement läßt sich auch aus Quecksilber-Kalomel, $\left(\text{NaCl} \frac{n}{1} + \text{HCl} \frac{n}{4}\right)$, PbCl_2 , Pb-Amalgam (zweiphasig) zusammenzustellen. Seine elektromotorische Kraft ist

$$0,5304 + (t - 30^0) 0,00013 \text{ Volt}^2).$$

Für viele Zwecke sehr bequem sind Elemente mit einer E. K. von gerade 1 Volt. Ihre Elektroden sind gleichfalls Zink und Quecksilber; das letztere ist mit Kalomel überschichtet und mit einer konzentrierten Lösung von Zinkchlorid von 1,409 spezifischem Gewicht bedeckt, der Zinkstab ist amalgamiert. Die obenstehende Fig. 347 zeigt die Anordnung. Das Zinkchlorid ist gewöhnlich basisch; man versetzt die etwas zu konzentrierte wässrige Lösung tropfenweise so lange mit Salzsäure, bis sich

¹⁾ Vgl. Jäger l. c.

²⁾ Babiński, Diss. Leipzig 1906.

der weiße Niederschlag eben gelöst hat; auch ist es nützlich, die Lösung einige Tage mit Zinkschnitzeln stehen zu lassen, um Spuren von Cadmium, die häufig vorhanden sind, auszufallen. Besser als Auflösen von festem Chlorzink ist Umsetzen von Zinksulfat mit Chlorbaryum in heißer Lösung und Filtrieren nach der Abkühlung. Man erhält auf diese Weise auf etwa 1 % den Wert von einem Volt. Einige Tage nach erfolgter Zusammenstellung vergleicht man das Element mit einem Cadmiumnormalelement und bestimmt die etwaige Abweichung. Durch Verdünnen der Zinkchloridlösung erhöht sich die elektromotorische Kraft, durch Konzentrieren verkleinert sie sich; danach kann man, wenn man will, vorhandene Abweichungen beseitigen. Der Temperaturkoeffizient ist klein, er beträgt nur + 0,00007 Volt pro Grad. Die Elemente bleiben sehr lange konstant¹⁾

Endlich kann für Messungen von mittlerer Genauigkeit ein halbtendladener Akkumulator (E. K. = 2,0 Volt) als Vergleichselement dienen²⁾.

Messung elektromotorischer Kräfte. Direktes Verfahren. Da der Ausschlag eines Galvanometers bei gegebenem Widerstand innerhalb bestimmter Grenzen der elektromotorischen Kraft proportional ist, so kann man solche einfach aus den mit Fernrohr und Skala beobachteten Ausschlägen bestimmen, wenn man unmittelbar vor- oder nachher den durch ein Normalelement bewirkten bestimmt. Um etwaige Verschiedenheiten in den Widerständen unschädlich zu machen, ferner um die E. K. der Elemente durch die Stromentnahme möglichst wenig zu ändern, wird in den Stromkreis ein sehr großer Widerstand eingeschaltet. Man nimmt daher ein möglichst empfindliches Galvanometer und schaltet so viel Widerstand ein, bis der Ausschlag eine passende Größe erlangt. Die hierzu erforderlichen großen Widerstände, die um ein Megohm (10^6 Ohm) herum liegen, stellt man sich nach S. 443ff. her.

Darf man den Widerstand der zu messenden Kette nicht vernachlässigen, so schaltet man sie gleichzeitig mit dem Normalelement ein, und zwar einmal hintereinander, das zweitemal gegeneinander. Ist π die zu messende E. K., π_0 die des Normalelements, und sind a und b die beiden Ausschläge, so ist $a : b = (\pi + \pi_0) : (\pi - \pi_0)$ und daher

$$\pi = \pi_0 \frac{a + b}{a - b}.$$

¹⁾ Vgl. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 403 (1887).

²⁾ Über Abhängigkeit der E. K. von Saurekonzentration, Temperatur und Ladungszustand siehe Dolezalek, Theorie des Bleiakкумуляtors (Halle bei Knapp, 1901); Thibaut, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 81 (1913).

Ein anderes Verfahren, welches von Widerständen ganz unabhängig ist, besteht darin, daß man einen Kondensator mit der zu messenden elektromotorischen Kraft verbindet und ihn dann durch das Galvanometer entladet. Man liest den ersten Ausschlag des möglichst ungedampften Galvanometers ab, da man es hier nicht mit dauerndem Strom, sondern mit einmaliger Entladung zu tun hat. Die Abtrennung des Kondensators von der Kette und seine Verbindung mit dem Galvanometer muß möglichst schnell geschehen; auch soll das Galvanometer nur einen Augenblick angeschlossen sein, damit der Einfluß des Rückstandes vermieden wird. Auch diese Methode verlangt ein empfindliches, nicht zu rasch schwingendes Galvanometer¹⁾. Vgl. S. 415 „ballistische Galvanometer“.

Gleichfalls unabhängig von Widerständen sind die Messungen von Potentialen mit Hilfe elektrostatischer Elektrometer, z. B. des S. 423 beschriebenen Quadrantelektrometers. Man verfährt so, daß man den Ausschlag, welchen ein Normalelement gibt, mit dem der zu untersuchenden Kette vergleicht, nachdem man sich der Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Ausschlag versichert hat.

Das Kapillarelektrometer eignet sich zu diesem Zweck weniger, weil die Proportionalität zwischen Ausschlag und elektromotorischer Kraft nur innerhalb sehr enger Grenzen besteht. Die sehr große Kapazität ist meist nicht störend, dagegen ist zu beachten, daß es zu seiner Betätigung eines dauernden Stroms bedarf, der allerdings bei genügend enger Kapillare äußerst klein ist, meist kleiner als beim Galvanometer, jedoch keineswegs unmeßbar klein, wie bei gut isolierten elektrostatischen Elektrometern. Es steht also in dieser Hinsicht zwischen dem Quadrantelektrometer und dem Galvanometer.

Bei dieser Gelegenheit mag darauf hingewiesen werden, daß die Stromentnahme eine sehr wichtige Rolle bei der Messung elektromotorischer Kräfte spielt. Geringe Mengen elektromotorisch wirksamer Verunreinigungen werden bei Stromentnahme relativ rasch verbraucht werden, dagegen ihren vollen Einfluß ausüben, wenn der dauernde Stromverbrauch verschwindend gering ist. Man kann also an demselben Element, je nach dem Stromverbrauch, ganz verschiedene elektromotorische Kräfte messen. Die Verhältnisse liegen also hier ganz analog dem Verhalten fluchtiger Verunreinigungen bei der statischen und dynamischen Dampfdruckmessung (S. 244 ff.). Auch für die Wahl der einen oder anderen Meßmethode sind dieselben Gesichts-

¹⁾ Näheres z. B. Kohlrausch, Prakt. Physik, 11. Aufl., S. 480.

punkte maßgebend. Je geringer die Menge der Stoffe ist, deren elektromotorisches Verhalten geprüft werden soll, je leichter sich die E. K. durch Stromentnahme ändert, um so geringer muß die Stromentnahme sein. Umgekehrt wird man für passenden Stromverbrauch sorgen, wenn der Einfluß von elektromotorisch wirksamen Verunreinigungen eliminiert werden soll. Das allgemeinste Instrument wäre mithin ein Quadrantenelektrometer mit variablem Nebenschluß.

Messung elektromotorischer Kräfte nach dem Kompensationsverfahren. Sehr viel zweckmäßiger als die oben beschriebenen Verfahren sind die, welche die Messung der elektromotorischen Kraft auf eine solche des Widerstandes zurückführen. Das Prinzip dieser Methoden ist von Poggendorff in seiner Kompensationsmethode gegeben und von

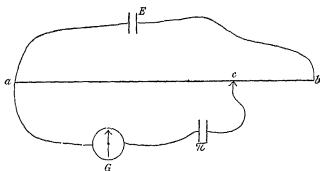


Fig. 348.

Du Bois-Reymond vervollkommen worden. Man setzt der zu messenden elektromotorischen Kraft eine meßbar veränderliche Potentialdifferenz entgegen und verändert diese so lange, bis beide sich aufheben. Die Kompensation kann an einem eingeschalteten Galvanometer oder Elektrometer erkannt werden, die also hier nur als Galvanoskop resp. Elektroskop dienen

Das Schema der Anordnung ist in Fig. 348 gegeben. E ist eine konstante Kette, deren elektromotorische Kraft größer als die zu messende sein muß; sie ist durch den Widerstand ab geschlossen. Die zu messende Kette π ist durch ein Galvanometer oder Elektrometer mit a verbunden; ein beweglicher Kontakt c wird so lange an dem Widerstande ab bewegt, bis das Meßinstrument Null zeigt. Eine Wiederholung dieser Bestimmung mit dem Normalelement ergibt den gewünschten Wert, indem sich π und die elektromotorische Kraft π_0 des Normalelements verhalten wie die Widerstände ac und ac_0 , bei welchen beide Ketten kompensiert waren. Das Verfahren beruht darauf, daß das Potential von dem bei a

angenommenen Nullwert nach b ansteigt, und zwar proportional dem Bruchteil ac des gesamten Widerstandes; man findet daher, wenn $E > \pi$ ist, stets irgendwo zwischen a und b einen Potentialwert, welcher gleich π ist, vorausgesetzt, daß die gleichnamigen Pole von π und E miteinander verbunden sind.

Der Widerstand ab muß so gewählt sein, daß die E. K. des Primärelements E durch den dauernden Strom nicht wesentlich geändert wird. Bei Verwendung eines Akkumulators von etwa 10 Amperestunden Kapazität aufwärts (oder zweier hintereinander geschalteter größerer Cupronelemente) genügt ein Widerstand von 10–25 Ohm, den man z. B. durch einen meterlangen Meßdraht aus 0,15–0,1 mm dickem Platiniridiumdraht erhält.

Da man Millimeter direkt ablesen, Zehntel schätzen kann, so kann man bei Verwendung eines Akkumulators (E. K. ≈ 2 V) 2 Millivolt direkt ablesen, 0,2 Millivolt schätzen, vorausgesetzt, daß das Instrument G genügend empfindlich ist. Diese Genauigkeit genügt in den meisten Fällen. Ist eine größere Genauigkeit erwünscht (z. B. bei elektrischen Temperaturmessungen), so bedient man sich des verlängerten Meßdrahtes (S. 434), dessen Widerstand man nach S. 435 zweckmäßig auf eine runde Anzahl Ohm gebracht hat¹⁾.

Daß auch in diesem Fall die Einstellung den richtigen Bruchteil der gesamten E. K. ergibt, ist aus Fig. 349 ersichtlich. Wenn M die Stellung des Kontaktes auf dem Meßdraht amb ist, bei welcher im Zweige axM kein Strom fließt, dann kann die Verbindung axM unterbrochen werden, ohne daß die Stromleitung in amb und anb eine Änderung erleidet. Zwischen der Stelle N des Nebenschlusses, für die $\frac{aN}{aM} = \frac{bN}{bM}$, und der Stelle M des Meßdrahtes herrscht aber keine Potentialdifferenz, wir

¹⁾ Näheres über Schaltungen dieser Art für Genauigkeiten auf fünf Stellen bei Bodländer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 409, Babiniski, Diss. Leipzig 1906. Die Bestimmung des der Kompensation gegen eine bekannte Spannung entsprechenden Widerstandsverhältnisses kann ersetzt werden durch Variieren eines nur im Kreise des Arbeitsclementes liegenden Widerstandes, bis Kompensation eintritt, und Messung des Spannungsabfalles im Hauptkreise durch ein eingeschaltetes als Spannungsmesser geeichtes Amperemeter (vgl. Bose, Phys. Zeitschr. 2, 152, 1900).

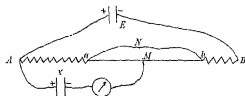


Fig. 349

können uns also M und N durch einen Draht verbunden denken, ohne daß die Stromlosigkeit in AM gestört wird.

Auch der abgekürzte Meßdraht (S. 434) läßt sich zu Potentialmessungen verwenden. Da 60 cm von 100 cm Draht ausgespannt sind, so kann man von einem Akkumulator direkt bis zu 1,2 Volt abzweigen und messen. Hat man eine größere E. K. zu messen, z. B. 1,4 V., so schaltet man ein Normalcadmiumelement dagegen und muß die Differenz von etwa 0,4 Volt.

Es ist zu beachten, daß die E. K. eines Akkumulators, der längere Zeit offen gestanden hat, in der ersten Zeit nach Stromschluß etwas sinkt, um dann relativ konstant zu bleiben. Man beginnt daher die Messungen erst etwa 10 Minuten nach Schließen des primären Stromes und läßt während einer Versuchsreihe den Primärstrom dauernd geschlossen. In jedem Fall sucht man von Zeit zu Zeit — am besten vor und nach jeder Messung — die Stellung des Kontaktes, welche dem Normalelement entspricht.

Bei Verwendung von weniger konstanten Primärelementen, z. B. von Leclanchés, muß der Widerstand entsprechend größer gewählt werden.

Man verwendet in solchen Fällen bequemer dekadische Widerstandssätze von insgesamt 1000 Ohm Widerstand. In Fig. 350 sind zwischen den Kontakten der linken Seite je 10 Ohm, zwischen den Kontakten der rechten Seite je 100 Ohm eingeschaltet. Die Kontakte brauchen nicht absolut widerstandsfrei zu sein, da durch sie bei der definitiven Messung kein Strom fließt, können also aus federnden Messinghülsen, die auf konische Messingstifte passen, hergestellt sein. In der Figur bestehen zwischen a und b $\frac{540}{1000}$ der Potentialdifferenz, die zwischen den Endklemmen vorhanden ist. Wie ersichtlich, kann man nur in Sprüngen von $\frac{1}{100}$ dieser Potentialdifferenz fortschreiten. Die Tausendstel müssen daher ähnlich wie bei der Wage geschätzt werden, indem man den 10er Stöpsel auf zwei benachbarte Kontakte setzt, zwischen denen sich der richtige Wert befindet, und aus den Ausschlägen des Gal-

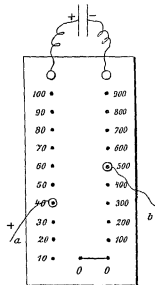


Fig 350

Auf ähnlichen Einrichtungen, wie sie den in Fig. 351 und 352 dargestellten Apparaten zugrunde liegen, beruhen die sogenannten „Kompensationsapparate“ von Raps resp. Feußner¹⁾.

Als „Nullinstrument“ ist für die weitaus meisten Zwecke Kapillarelektrometer sehr geeignet. Um während des ersten orientierenden Aufsuchens der richtigen Kontaktstelle das Kapillarelektrometer nicht zu verderben (S. 426) und das zu messende Element nicht zu polarisieren, wird der Elektrometerschlüssel zunächst immer nur momentan niedergedrückt.

Ogleich es in der richtigen Stellung des Kontaktes einerlei ist, in welcher Richtung das Kapillarelektrometer in den Kreis eingeschaltet ist, so bieten doch, während des Aufsuchens der Nullstellung, die in Fig. 353 gezeichneten Schaltungen, bei denen der negative Pol des zu messenden Elementes mit dem kapillaren Quecksilber verbunden ist, gewisse Vorteile.

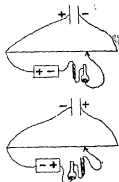


Fig 353.

Ist die zu messende E. K. sehr klein und ist man zudem über das Vorzeichen im Unsicheren, so schaltet man sie zusammen mit dem Cadmiumnormalelement in den Stromkreis (Fig. 354) und zieht nachher die E. K. des Cadmiumelementes (mit richtigem Vorzeichen) ab. Zur Kontrolle kann man derartige kleine E. K. einmal gegen das Cadmiumelement, einmal gleichgerichtet mit demselben verbinden. Die Einstellungen liegen dann symmetrisch zu beiden Seiten der Einstellung, welche das Cadmiumelement allein ergibt.

Um das Normalelement abwechselnd mit dem zu messenden Element einschalten, ferner das zu messende Element mit dem Normalelement in mannigfache Weise kombinieren zu können, dienen zweckmäßig kleine Schaltvorrichtungen aus Quecksilberkontakten. In Fig. 355 bedeutet *S* diese Schaltvorrichtung, bestehend aus einem Paraffin- oder Holzbrettchen mit drei Quecksilbernäpfen 1, 2 und 3; *a...f* sind amalgamierte Nadeln oder Kupferbugel nach S. 409; *M* der Meßdraht mit Akkumulator *A*; *K* das Kapillarelektrometer mit dem Taster *T* (S. 426, Fig. 315); *N* das Normalelement; *X* das zu messende Element.

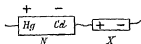


Fig 354

¹⁾ Ausführliches über neue Rheostatenformen und -schaltungen bei Haus-rath u. Krüger, Helios 15, Heft 46 ff. (1909); s. a. W. Jaeger, Elektr. Meß-technik.

An Stelle der Quecksilberkontakte können auch gewöhnliche Hebelumschalter dienen, wenn sie sauber gearbeitet sind, also richtigen Kontakt geben¹⁾. Ein anderes Schaltschema, welches jede beliebige Verbindung

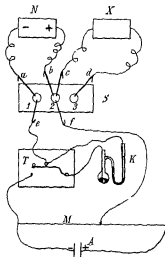


Fig. 355.

rasch herzustellen erlaubt, zeigt Fig. 356. Bei der Verbindung der Kontaktehebel auf *a* in *I* und *d* in *II* ist das Normalelement eingeschaltet; sind *b* und *c* geschlossen, so ist nur die Zelle eingeschaltet, deren Richtung mittels der Kreuzwippe umgekehrt werden kann, die Verbindung auf *a* und *c* schaltet die Zelle in Serie mit dem Normalelemente, bei der Verbindung auf *b* und *d* ist alles unterbrochen.

Im allgemeinen werden die Zuleitungsdrähte im Elektrometerzweige im Interesse der Beweglichkeit sehr dünn zu nehmen sein. Ihr Widerstand kommt gegenüber dem Widerstand des Kapillarelektrometers und dem der zu messenden Zelle meist nicht in Betracht. Hat dagegen die zu messende Zelle einen sehr großen Widerstand (mehrere tausend Ohm), so wird das Kapillarelektrometer träge und wegen etwaiger Nebenschlüsse (bedingt durch Isolationsfehler) auch unempfindlicher. Man muß in solchen Fällen für möglichst gute Isolation sorgen und verfährt so, daß man das Elektrometer längere Zeit in

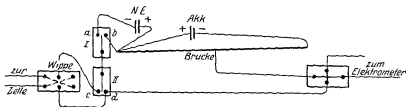


Fig. 356

den Stromkreis eingeschlossen hält und dann plötzlich in sich schließt; das Aufzucken des Quecksilbers ist hierbei besser zu beobachten als das langsame Steigen beim Einschalten in den Stromkreis.

¹⁾ Auch kann man vielfach mit den jetzt überall erhältlichen kleinen federnden Kontaktstößeln arbeiten, deren jeder dann an eine besondere Leitungsschnur angeschlossen wird.

Ein empfindliches Nullinstrument ist bei kleinem Widerstande das Spiegelgalvanometer. Um das Galvanometer nicht zu verderben und hauptsächlich um die zu messende Zelle nicht zu polarisieren, schaltet man während des Suchens der Nullstellung einen großen Widerstand vor, den man in dem Maße verkleinert, als man sich der richtigen Stellung nähert.

Manche Zellen und Elektroden sind je nach der Stromrichtung verschieden polarisierbar. Man erkennt dies daran, daß man eine verschiedene Einstellung des Kontaktes erhält, je nachdem man die Nullage von links oder von rechts kommend erreicht. Näheres siehe weiter unten.

Allgemeines über Potentialunterschiede. Die Potentialunterschiede elektromotorisch wirksamer Kombinationen setzen sich additiv aus so viel voneinander unabhängigen Gliedern zusammen, als Berührungsstellen verschiedener Stoffe vorhanden sind. Von solchen Potentialunterschieden sind die zwischen verschiedenen Metallen bei konstanter Temperatur in Summa gleich Null. Zwischen Lösungen sind sie größer, doch lassen sie sich durch verschiedene Mittel in engen Grenzen halten (s. w. u.). Die größten Potentialunterschiede finden sich an der Grenze von Metallen und Elektrolyten.

Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyt hängt von dem Vorgange ab, der sich an der Elektrode beim Durchtritt von Strom abspielen würde. Dieser Vorgang besteht je nach der Stromrichtung aus einer Oxydation oder einer Reduktion. Die Elektrode, an welcher der positive Strom in den Elektrolyten tritt (bei stromliefernden Elementen der negative Pol), die sich oxydiert, oder an der ein Oxydationsvorgang stattfindet, heißt die Anode, die andere Kathode.

Jeder durch den Strom bewirkte resp. jeder stromliefernde Vorgang an einer Elektrode kann durch eine Gleichung von der Gestalt¹⁾

$$\frac{I}{nA + mB + \dots} + r \times (+F) = \frac{II}{pD + qE + \dots}$$

dargestellt werden. Hier bedeuten $n, m \dots$ die Molarkoeffizienten der Stoffe $A, B \dots$, welche durch Aufnahme von $r \cdot 96,50 \cdot 10^3$ Coulomb positiver Elektrizität (oder durch Abgabe derselben Menge negativer) Elektrizität in die Stoffe $D, E \dots$ mit den Molarkoeffizienten $p, q \dots$ übergehen. Umgekehrt kann das System II durch Aufnahme derselben Menge negativer (oder durch Abgabe positiver) Elektrizität in das System I übergehen. Das System I ist die niedrigere Oxy-

¹⁾ Unter F ist hier die Elektrizitätsmenge von $96,50 \cdot 10^3$ Coulomb verstanden (vgl. S. 401).

dations- und die höhere Reduktionsstufe im Vergleich zu dem System II. Der obere Pfeil entspricht mithin einem Kathoden-, der untere einem Anodenvorgang¹⁾.

Für den Betrag der E. K. sind die Konzentrationen derjenigen Stoffe maßgebend, deren Menge bei Stromdurchgang zu- oder abnimmt. Man erhält daher definierte elektromotorische Kräfte nur dann, wenn die Konzentrationen der maßgebenden Stoffe ebenfalls definiert sind.

Die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration wird durch die Formel dargestellt

$$\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{0,0001985 \cdot T}{\nu F} \log \frac{C_A^a \cdot C_B^b \dots}{C_D^p \cdot C_E^q \dots} \text{ Volt},$$

wo $\pi_{\text{Elektrode}}$ das Potential der Elektrode, $\pi_{\text{Elektrolyt}}$ das Potential des Elektrolyten, π_0 den Wert (mit richtigem Vorzeichen) von $\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}}$ für den Fall bedeutet, daß sämtliche am Elektrodenvorgange beteiligten Stoffe in der Konzentration 1 vorhanden sind; ferner bedeutet T die absolute Temperatur, $C_A, C_B \dots$ die Konzentrationen der Stoffe $A, B \dots$

Kurzer kann die Formel folgendermaßen geschrieben werden:

$$\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{0,0001985 \cdot T}{\nu F} [\sum \alpha \log C_{h \ o} - \sum \beta \log C_{n \ o}] \text{ Volt},$$

worin α die Molarkoeffizienten der Stoffe der höheren Oxydationsstufe, deren Konzentration durch $C_{h \ o}$ ausgedrückt sind, β und $C_{n \ o}$ dieselben Größen der niedrigeren Oxydationsstufe bedeuten²⁾.

Man merke sich die qualitative Regel: Eine Elektrode wird reduzierender (unedler, zinkischer), wenn die höhere Oxydationsstufe verdünnt, die niedrigere konzentriert wird; sie wird oxydierender (edler), wenn die höhere Oxydationsstufe konzentriert, die niedrigere verdünnt wird.

Wegen der logarithmischen Abhängigkeit hat die Konzentration nur einen geringen Einfluß auf die E. K. So z. B. braucht eine Zinkionlösung nur auf 8 % genau zu sein, wenn die E. K. an einer Zinkelektrode, die in diese Lösung taucht, auf 1 Millivolt definiert sein soll.

Umgekehrt erfordert also die Feststellung einer Ionenkonzentration mittels elektromotorischer Kräfte eine sehr genaue Definition und Messung der elektrischen Kombination.

Für den Betrag der E. K. kommen die Konzentrationen nur derjenigen Stoffe in Betracht, welche umkehrbar durch

¹⁾ Beispiele vgl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 1043 (1901).

²⁾ Näheres siehe Haber l. c.

den Strom gebildet oder zerstört werden. Häufig setzen sich die primär entstandenen Stoffe nicht freiwillig umkehrbar zu anderen um; die Konzentration dieser letzteren hat dann keinen wesentlichen Einfluß auf die E. K. Beispiele sind Sulfate, die bei der elektrolytischen Oxydation von Sulfiten, ferner Chromsalze, die durch Reduktion von Chromaten entstehen, aber keinen merklichen Einfluß auf die E. K. ausüben. Viele Elektroden zeigen dementsprechend je nach der Stromrichtung eine verschiedene E. K. Sehr wesentlich ist hierbei die Stromdichte: je geringer diese ist, um so ähnlicher werden beide entgegengesetzten Vorgänge, um so „umkehrbarer“ wird die Elektrode. Zu einer guten Definition der E. K. ist stets erforderlich, daß der Elektrodenvorgang bei den zur Messung verwendeten Stromdichten umkehrbar ist. In bezug auf den Grad der Umkehrbarkeit zeigen verschiedene Elektroden die größten Unterschiede.

Eine fernere für die Messung wichtige Eigenschaft der Elektroden ist ihre Polarisierbarkeit, d. h. die Veränderlichkeit der E. K. durch den Strom infolge der Konzentrationsänderung der maßgebenden Stoffe in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Die Polarisierbarkeit ist um so kleiner, je größer die Konzentration der maßgebenden Stoffe ist, je geringer die Stromdichte, je besser die Vermischung und je größer die sogenannte elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Ob die Elektrode bei den verwendeten Meßströmen als umkehrbar und unpolarisierbar angesehen werden kann, erkennt man u. a. daran, daß bei der Messung der E. K. nach der Kompensationsmethode die Nullstellung des Kontaktes unabhängig davon ist, ob man sie von links oder von rechts kommend erreicht.

Die Polarisierbarkeit und Umkehrbarkeit spielt auch bei Nullmethoden, wo die Zelle im „stromlosen“ Zustand gemessen wird, eine Rolle, denn hier kommt, abgesehen von den unvermeidlichen Nebenschlüssen, noch der Umstand in Betracht, daß die Nullstellung dem Wesen nach nie vollständig sein kann, und daß ihrer Auffindung probeweise Einstellungen vorausgehen, bei denen durch die zu messende Zelle Strom geht.

Sind an der Elektrode mehrere Oxydationsmittel resp. Reduktionsmittel vorhanden, die miteinander nicht im Gleichgewicht sind, wenn die an der Elektrode vorhandenen Stoffe untereinander resp. mit dem Elektrodenmaterial reagieren können¹⁾, so ist die E. K. durch den nume-

¹⁾ Besteht dagegen an der Elektrode chemisches Gleichgewicht, so stehen die verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmittel auch im elektromotorischen Gleichgewicht.

risch vorwiegenden Elektrodenvorgang bedingt. Welcher von den möglichen Vorgängen vorwiegt, hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten, also von den Konzentrationen, den Vermischungsbedingungen, der Temperatur, den Entladungsgeschwindigkeiten, dem Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Stromdichte ab¹⁾. So z. B. zeigt eine amalgamierte Zinkelektrode in Chromsaure das elektromotorische Verhalten des Zinkes, während eine Chromelektrode in Chromsaure sich wie ein edles Metall verhält, trotzdem in beiden Fällen sicher kein Gleichgewicht vorhanden ist; Kupfer in Kupferchloridlösung verhält sich so, als ob es in eine Kupferchlorürlösung getaucht wäre; ein Gemenge von Jod und phosphoriger Saure (die aufeinander reagieren) verhält sich gegen Platin elektromotorisch wie Jod.

In derartigen Fällen erhält man eine mit der Zeit veränderliche E. K. und man muß von Fall zu Fall überlegen, welcher Wert dem Vorgange entspricht, den man messen will (vgl. auch S. 460).

Die vorstehenden Überlegungen müssen bei jeder Messung einer E. K. in Betracht gezogen werden, wenn aus der Messung irgendwelche weitere Schlüsse gezogen werden sollen.

Metallelektroden²⁾. Am besten definiert sind elektromotorische Kräfte, welche der Reaktion $\text{Metall} + \nu F \rightleftharpoons \text{Metallion}$ entsprechen. Das Elektrodenmaterial beteiligt sich in diesem Fall an der Reaktion, und es muß daher für eine gut definierte Oberfläche gesorgt werden. Im allgemeinen geben elektrolytisch niedergeschlagene Metalle übereinstimmende Resultate, doch ist ihr elektromotorisches Verhalten häufig einigermaßen abhängig von der Art der Herstellung des Niederschlages, insbesondere kann zu hohe Stromdichte beim Niederschlagen zu Abweichungen Veranlassung geben; ferner macht es häufig einen Unterschied, ob die Metalle auf Platin oder auf dasselbe Metall niedergeschlagen werden.

Durch Vergrößerung der Oberfläche wird die Polarisierbarkeit verringert, die Konstanz vergrößert. Nach Richards und Lewis³⁾ ist es daher vorteilhaft, die Metallelektrode (oder eine Platinelektrode) mit dem Pulver desselben Metalls zu umgeben.

Metalle, die unedler als Quecksilber sind, wendet man vorteilhaft in Gestalt von Amalgamen an. Gesättigte Lösungen der Metalle in

¹⁾ Näheres darüber bei Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 289 (1907); Luther u. Brislée, Zeitschr. physik. Chem. 50, 601 (1905) und dort zitierten anderen Autoren.

²⁾ Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 207 (1894).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 8 (1899).

Quecksilber geben die gleiche E. K. wie das reine Metall; in diesem Fall erhält man eine definierte E. K. schon durch einfaches Amalgamieren des Metalls. Auch verdünnte Amalgame nähern sich in ihrem Verhalten den reinen Metallen, doch ist das elektromotorische Verhalten von der Konzentration der Amalgame abhängig¹⁾. Amalgame kann man entweder direkt durch Auflösen des Metalls in Quecksilber herstellen, oder auch, und das ist in vielen Fällen bequemer, durch Elektrolyse, indem man durch eine Lösung, die das fragliche Metall als Salz enthält, einen Strom mittels einer Kathode von Quecksilber und einer Anode von Platindraht (vgl. S. 474) leitet (Berzelius). Aus Messungen der Stärke und Dauer dieses Stromes kann man die Menge des ausgeschiedenen Metalles nach dem Faradayschen Gesetz berechnen.

Über Elektroden aus nichtamalgamierbaren Metallen, besonders Eisen, vgl. Richards und Behr²⁾.

Als Elektrolyt dient bei Metallelektroden eine Lösung, welche das Metallion in bestimmter Konzentration enthält, da nach S. 468 die E. K. nur in diesem Fall definiert ist. Je zwei derartige „Halbelemente“ werden durch einen geeigneten Elektrolyten, meist konzentrierte Chlorkaliumlösung (s. w. u.) zu einem Element verbunden, dessen E. K. gemessen werden kann. Fig. 357 zeigt den Aufbau eines Elements aus zwei „Halbelementen“. Die in der Figur abgebildete Gestalt der Gefäße hat sich

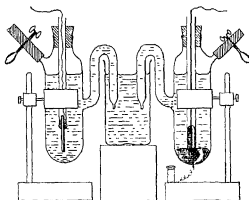


Fig. 357.

¹⁾ Vgl. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 477 (1891), Lindeck, Wied. Ann. 35, 315 (1888); Jäger, daselbst 65, 106 (1898); Richards u. Lewis l. c., Richards u. Forbes, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 683 (1907); Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. 32, 1459 (1910), 34, 319 (1912); 35, 340 (1913); 37, 1983 (1915); Drucker u. Riethof, Zeitschr. f. physik. Chem. 111, 1 (1924); Drucker, Gomez, Gifford u. Kasansky, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 797 (1913), Allmand u. Polack, Journ. Chem. Soc. 115, 1020 (1919), Knobel, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 70, 77 (1923); Pearce u. Mortimer, ebenda 40, 509 (1918); Pearce u. Hart, ebenda 43, 2485 (1921); McInnes u. Beattie, ebenda 42, 1117 (1920); Neuhausen, ebenda 44, 1411 (1922)

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 301 (1907).

gut bewährt, da ein Hebern, wie es bei offenen Gefäßen eintritt, vermieden wird und andererseits die Gefäße nach dem Zurücksaugen der Flüssigkeit aus dem gebogenen Rohr ohne Gefahr geöffnet werden können¹⁾. Will man sich gegen Verunreinigung vom Zwischengefaß aus noch besser schützen, so kann man in den Heber einen Glashahn einschalten (vgl. Erläuterung zu Fig. 358). Falls die Lösungen hohen Widerstand haben, macht man die Heberöhrchen recht weit — man kann bis zu 10 mm gehen.

Über eine Vorrichtung zum Ausspülen des Heberrohrs vgl. Wilmore und Danneel²⁾. Das Füllen des gebogenen Rohres geschieht durch Blasen in das mit Quetschhahn versehene Ansatzrohr. Das linke Halbelelement in der Figur 357 ist mit einer Metallelektrode versehen, die aus

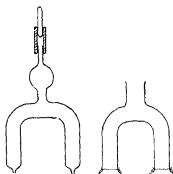


Fig. 358

einem Draht besteht, welcher in ein Glasrohr eingekittet ist, weil die Berührungsstelle von Metall, Flüssigkeit und Atmosphäre zu Störungen Veranlassung gibt. In manchen Fällen kann das Material des Kittes Störungen verursachen. Es ist dann besser, das Metall an einen durch das Glas geführten Platindraht zu befestigen und darauf elektrolytisch einen Überzug herzustellen. Das rechte Halbelelement enthält Quecksilber oder ein Amalgam; die Zuleitung besteht entweder aus einem in den

Gefäßboden eingeschmolzenen Platindraht (vgl. dazu S. 154), oder aus einem Platindraht, der in ein Glasrohr eingeschmolzen ist, welches mit Quecksilber gefüllt wird. (Die Figur zeigt beide Formen.)

Werden offene Elektrodengefäße benutzt, so sind zur Verbindung (entfettete) Baumwoll- und Asbestdochte in mannigfacher Weise anwendbar³⁾. Zur elektrolytischen Verbindung können auch Heberöhren von der obenstehenden Gestalt dienen (Fig. 358). Sollen Heberwirkungen vermieden werden, so füllt man die Verbindungsöhrchen oder zum mindesten deren Enden mit elektrolythaltiger Agar- oder Gelatinegallerte; auch kann man die Enden des Rohres mit feuchtem Pergamentpapier

¹⁾ Über Elemente mit feuerflüssigen Elektrolyten vgl. R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd III; Goodwin u. Wentworth, Phys. Rev. 24, 77 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 685 (1904).

³⁾ Über das Einführen von Dochten in gebogene Glasröhren siehe Zeitschrift f. physik. Chem. 14, 50.

oder porösen Porzellanplatten schließen und mit Kitt dichten. Das Füllen des Rohres, welches in diesem Fall nicht sehr eng sein darf, geschieht durch den Stutzen. Einfach und sicher wirkt ein über den Docht (Bindfaden) gezogener Gummischlauch mit Quetschhahn¹⁾.

Die beiden Elektrodengefäße können auch durch ein mit Hahn versehenes Rohr verbunden werden. Wenn der Hahn von Fett befreit ist, so kann er während der Messung geschlossen bleiben, da die kapillare Flüssigkeitsschicht meist genügenden Kontakt herstellt.

Indessen ist der Widerstand dann oft so groß, daß das Elektroneter an Empfindlichkeit verliert. Man verwendet besser — bei offenem Hahn — eine Anordnung nach Fig 363, S. 477, welche luftdichte Verbindungen hat und ebenfalls das Ausfließen ganzlich verhindert²⁾. Sollen beide Lösungen einander direkt berühren, also im Zwischengefaße keine dritte „Zwischenlösung“ verwendet werden, so wählt man Gefäße nach Fig 359 und füllt links einschließlich der Hahnbohrung die schwerere Lösung ein. Oben darf der Verschuß nicht luftdicht sein.

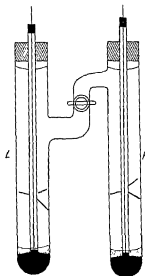


Fig. 359

Elektroden aus oxydablen Metallen. Besondere Sorgfalt verlangen oxydable Metalle in verdünnten Salzlösungen. Amalgamiertes Zink z. B. oxydiert sich an der Luft; wird es dann in eine verdünnte Zinksalzlösung gebracht, so löst sich das Oxyd und die Konzentration des Zinkions in der Umgebung der Elektrode ist größer als in dem Inneren der Lösung, und erst in dem Maße, wie die konzentrierte Lösung wegdiffundiert, nähert sich die E. K. ihrem definitiven Wert; gleichzeitig tritt die Oxydation durch gelösten Sauerstoff ein³⁾. Um den wahrscheinlichsten Wert der E. K. zu erhalten, muß man den gut amalgamierten Zinkstab unmittelbar vor

¹⁾ Über eine verwandte Einrichtung vgl. E. Müller, Elektrochem. Praktikum 4. Aufl. S. 19 (Dresden, Th. Steinkopff, 1924.)

²⁾ Für Messungen an Zellen sehr hohen Widerstandes haben Beans u. Oakes, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 2116 (1920), eine anscheinend sehr brauchbare Methode ausgearbeitet, bei der ein Kondensator durch die Zelle aufgeladen und dann durch ein ballistisches Galvanometer entladen wird.

³⁾ Bei genauen Messungen muß die Lösung von einem Ströme reinen Wasserstoffes dauernd durchspült werden, vgl. Richards u. Dunham, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 678 (1922), Moore, ebenda 43, 81 (1921).

dem Eintauchen in den Elektrolyten durch kraftiges mechanisches Abreiben von der Oxydschicht befreien, für möglichst luftfreien Elektrolyten sorgen und die Durchtrittsstelle des Zinkstabes durch die Oberfläche des Elektrolyten schützen. Trotzdem ist in den meisten Fällen die E. K. leicht um mehrere Millivolt unsicher.

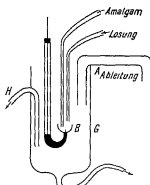


Fig. 360a.

Für Messungen, die ganz besonders guten Ausschluß von Sauerstoff verlangen, haben Richards und Forbes eine sehr wirksame Einrichtung angegeben¹⁾.

Noch schwieriger sind Alkali-amalgam-elektroden konstant zu erhalten. Die in Fig. 360a und b skizzierte Anordnung hat sich im Leipziger Laboratorium als brauchbar erwiesen. Wesentlich ist, daß an der Berührungsstelle von Amalgam und Elektrolyt beide häufig erneuert werden und die Lösung frei von Sauerstoff ist. Das frische Amalgam fließt aus dem Vorratsgefäß als Tropfen aus, wird gemessen und erneuert; gleichzeitig wird die entstehende alkalische Lösung (die zu Änderungen der Potentialdifferenzen Veranlassung geben kann) durch den dauernd fließenden Elektrolyten ständig fortgespült. Auf peinliche Sauberkeit der Elektrodenoberfläche ist zu achten, da die Wasserstoffentwicklung nur an ganz sauberen Oberflächen geringfügig ist. Bei weniger leicht zersetzlichen Amalgamen (Thallium, Barium) genügt die einfachere Anordnung²⁾ Fig. 361. Andere Formen in den S. 471, Anm. 1 zitierten Arbeiten. Besondere Schwierigkeiten macht Calciumamalgam.

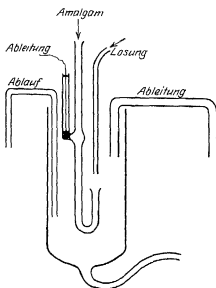


Fig. 360b.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 683 (1907).

²⁾ Vgl. die Zitate S. 471, Anmerkung 1; über die elektrolytische Bereitung des Amalgams mit dem Apparat von Nernst siehe Drucker und Riet-hof l. c.

Elektroden zweiter und dritter Art. Taucht ein Metall in die gesättigte Lösung eines (schwerlöslichen) Salzes, die außerdem ein Salz mit dem gleichen Anion wie der Bodenkörper enthält, so hängt die E. K. dieser Elektrode zweiter Art nur von der Konzentration des Anions ab, da die Konzentrationen der übrigen Stoffe konstant bleiben¹⁾.

Bei der Herstellung derartiger Elektroden gelten dieselben Vorschriften wie bei der Herstellung der Kalomelnormalelektrode (s. w. u.).

Unangreifbare Elektroden.

Oxydierende und reduzierende Gase (H_2 , O_2 , CO , Cl_2 , O_3) sind häufig elektromotorisch wirksam, wenn eine indifferente (meist Platin) Elektrode zum Teil in

einen mit dem betreffenden Gase gesättigten Elektrolyten, zum Teil in das Gas selbst taucht. Als Gefäße können die Fig. 362 abgebildeten dienen. Das Gas wird unten bei *e* eingeleitet und tritt oben durch *a* aus. (Über Drosselung s. S. 284.) Die Verbindung erfolgt durch den Ansatz *b* hindurch, wie oben beschrieben (S. 471); der Hahn *c* bleibt nach der Füllung geschlossen. Darf das Gas nicht mit Kautschuk in Berührung kommen, so ist bei *d* ein Glasschliff anzubringen oder eines der S. 252 angegebenen Mittel zu benutzen. Über dauerndes Durchleiten einer kleinen Gasmenge mittels Tropfpumpe vgl. Mumm²⁾.

Wesentlich ist die Sättigung der Elektrodenoberfläche mit dem Gase. Man erreicht dies schneller,

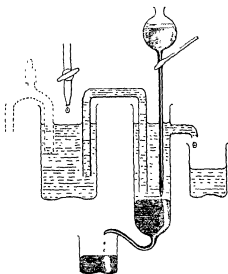


Fig. 361.

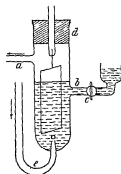


Fig. 362

¹⁾ Vgl. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889); Goodwin, daselbst 13, 577 (1894); Bugarszky, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 14, 145 (1897). Über Elektroden dritter Art vgl. Luther, daselbst 27, 364 (1899); Luther u. Pokorny, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 57, 290 (1908).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 495 (1907); Cottrell, ebenda 42, 385 (1903).

wenn man das Gas an der betreffenden Elektrode elektrolytisch entwickeln kann, doch liegt dann die Gefahr der „Übersättigung“ vor, die sich ebenso langsam verliert, wie sich das Gleichgewicht beim Sättigen einstellt. Vergrößen der Oberfläche durch Bedecken der Elektroden mit elektrolytisch niedergeschlagenem Palladiumschwarz oder Platinschwarz (s. w. u. im Kap.: „Elektrische Leitfähigkeit“) ist für die Konstanz der Elektroden günstig und beschleunigt auch meist (falls der Niederschlag dünn ist) die Erreichung des Gleichgewichts. Zweckmäßig ist es, Goldelektroden oder in Kaliumgoldcyanidlösung elektrolytisch vergoldete Elektroden mit Platin- resp. Palladiumschwarz zu bedecken, da hierdurch das Hinein- und Herausdiffundieren der Gase in das Innere der Elektrode vermieden wird. Dieser bei Platinelektroden langsam erfolgende Vorgang erlaubt zwar einen Vorrat von Gas in der Elektrode zu sammeln, der die Polarisierbarkeit vermindert, verursacht aber natürlich Verzögerung der Einstellung. Nach Andrews¹⁾ bedarf Palladiumschwarz wegen Umwandlung in eine kristalline Form häufiger Erneuerung. Wesentlich ist auch große Sauberkeit der Elektrodenoberfläche, die bei Platinelektroden durch Behandeln mit einer heißen Lösung von Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure erzielt wird. Um die Elektroden von Resten früherer Gasbeladung mit (H_2 , O_2 , Cl_2) bis auf geringe Spuren zu befreien, läßt man sie einige Zeit in einem angesauerten Gemenge von Ferri- und Ferrosalzlösung stehen. Manchmal ist es zweckmäßig, die Elektrode im Gasraum zu belassen und sie erst kurz vor der Messung in die Flüssigkeit zu senken oder sie mit einem standigen Gasstrom zu umspülen. Alle diese Vorsichtsmaßregeln beziehen sich speziell auf die Gase: Sauerstoff, Kohlenoxyd, wenn eine Genauigkeit von einigen Millivolt erwünscht ist. Wasserstoff stellt sich weit rascher ein und gibt leicht bis auf Bruchteile von 1 Millivolt definierte Werte. Rasch und genau stellt sich auch Chlor an blanken Platinelektroden ein²⁾.

Bei weitem die besten Einstellungen erhält man mit Wasserstoff an Goldelektroden, welche in einer sauren Lösung von 3 % Iridiumchlorid mit etwa 0,01 Ampere/cm² oder weniger innerhalb einiger Stunden einen blanken Überzug von Iridium erhalten haben³⁾. Iridiumelektroden

¹⁾ Journ. f. biol. Chem. 59, 475 (1924).

²⁾ Vgl. z. B. Lewis u. Rupert, Journ. Am. Chem. Soc. 32, 299 (1911); Gerke, ebenda 44, 1684 (1922). – Über Brom vgl. Lewis u. Storch, ebenda 39, 2544 (1917).

³⁾ Vgl. Lewis, Brighton u. Sebastian, Journ. Am. Chem. Soc. 39, 2249 (1917), ferner Drucker u. Riethof, Zeitschr. f. physik. Chem. 111, 1 (1924); Linhart, Journ. Am. Chem. Soc. 39, 2601 (1917).

stellen sich binnen wenigen Minuten völlig zuverlässig auf 0,0001 Volt ein, besonders wenn sie dauernd von Wasserstoff umspült werden. Dies kann man bequem mit der Kombination der Fig. 363 erreichen, in welcher links die Gaselektrode, rechts eine beliebige andere angeordnet ist. Die beiden Teile sind in das — hier U-förmige — Zwischengefaß eingeschliffen oder in anderer Weise luftdicht eingesetzt; man kann dann das Gas bei offenen Hähnen durchleiten. Eine ähnliche Anordnung für zwei Gaselektroden zeigt Fig. 364. Hier ist das eingeschlossene Verbindungsstück unten mit Pergament abgedichtet; es kann alsdann durch beide Gefäße dauernd Gas geleitet werden.

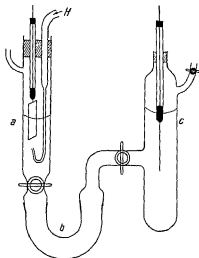


Fig. 363

Für sehr kleine Flüssigkeitsmengen (etwa $0,1 \text{ cm}^3$) eignet sich das Röhrchen Fig. 365, welches etwa 15 mm lang und 3 mm weit ist. In dieses paßt — mit Schliff oder anderer Dichtung — die stabförmige Elek-

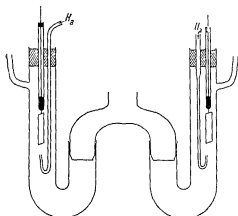


Fig. 364

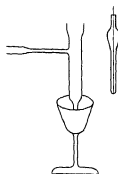


Fig. 365.

trode (15 mm Durchmesser), welche entweder aus massivem Metall oder aus Glas mit aufgebraunten Metallschicht (vgl. unten S. 478) besteht. Man setzt beide Teile zusammen und leitet durch das Ansatzrohr Gas, wobei die Spitze unten in den kleinen mit der Versuchsflüssigkeit

gefüllten Becher taucht, stellt den Gasstrom ab, saugt durch leichtes Drücken auf den Verbindungsschlauch die Lösung bis etwa zwei Drittel Höhe auf und kann dann gegen eine Hilfselektrode messen. Die Wiederholung der Messung braucht nur wenig Zeit¹⁾.

Sehr vorteilhaft ist die Benutzung von eingebrannten Elektroden aus Platin oder besonders Iridium. Die einzubrennende Platinflossigkeit ist käuflich (vgl. S. 444), die Iridiumlösung erhält man nach Westhaver²⁾ durch Befeuchten von 0,3 g Chlorid, Aufnehmen in 1 cm³

konzentrierter Lösung von Borsäure in absolutem Alkohol und Vermischen mit 1 cm³ venetianischem Terpentin und 2 cm³ Lavendelöl. Im übrigen halte man sich an die Vorschrift von Westhaver.

Durch Brennen der auf Glas aufgestrichenen Flüssigkeit entsteht die Metallschicht. Gewöhnliches Glas eignet sich nicht gut, da die Metallschicht sich leicht ablöst, wenn sie befeuchtet wird. Auf Jenaer Glas 379 III haftet die Schicht sehr fest, und ebenso ist auch Jenaer Geräteglas brauchbar. Man bestreicht das Glas und trocknet vorsichtig, Blasen dürfen nicht entstehen.

Das Aufbrennen geschieht am besten in einer Alkoholflamme von solcher Größe, daß die ganze Elektrode umspült wird.

Die leitende Verbindung stellt man her, indem man einen dünnen Platindraht von innen her durchführt und außen anschmilzt. Die fertige Elektrode sieht etwa wie Fig. 366 aus, wo die punktierte Linie den äußeren Teil des Drahtes andeutet, während der innere mittels eines Quecksilbertropfens mit der Ableitung in Kontakt gebracht ist.



Fig.
366.

Die aufgebrannten Elektroden lassen sich nicht ganz leicht iridieren, namentlich wenn sie groß sind. Das beste Resultat wurde erhalten mit 0,3 g Natriumiridiumchlorid, 0,15 Bariumacetat und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure in 10 cm³ Wasser. Doch verwendet man bei Iridium am besten blankes Metall.

Andere Elektrodenstoffe. Das elektromotorische Verhalten von anderen gelosten Oxydations- und Reduktionsmitteln wird ebenfalls mittels „unangreifbarer“ Elektroden gemessen. Die unangreifbare Elektrode kann aus einem um so weniger edlen Metall bestehen, je stärker das zu messende Reduktionsmittel ist. Über die Behandlung der Elektroden gilt im allgemeinen dasselbe, was bei der Gaselektrode gesagt

¹⁾ Über viele andere Formen vgl. Clark, Determination of Hydrogen Ions, 2. Aufl. 1922, Baltimore, Williams u. Wilkins, sowie L. Michaelis, Praktikum der physikalischen Chemie. Berlin (J. Springer)

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 90 (1905).

wurde. Platinieren und Palladinieren erhöht meist die Konstanz, verringert aber häufig die Einstellungsgeschwindigkeit; zudem wirkt Platin- und Palladiumschwarz auf manche Oxydations- und Reduktionsmittel katalytisch. Bezüglich der Definition und Einstellungsgeschwindigkeit treten außerordentlich große Verschiedenheiten auf: Ferro-Ferrisalz-, Ferrocyan-Ferri-cyan-, Halogen-Halogenion-, Cupro-Cupri-, Mercurio-Mercurisalzelektroden stellen sich rasch ein und sind relativ unpolarisierbar; andere Oxydationsmittel, z. B. die sauerstoffhaltigen höheren Oxydationsstufen, scheinen nur sehr schwierig definierte Werte zu geben. Häufig wird in solchen Fällen das elektromotorische Verhalten durch geringe Zusätze geändert, wahrscheinlich durch Vergrößerung der Einstellungsgeschwindigkeit. Die metallisch leitenden (auf Platin niedergeschlagenen) Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, geben gut definierte elektromotorische Kräfte.

Die Chinhydron-elektrode¹⁾. Einen sehr wesentlichen Fortschritt der Versuchstechnik bedeutet die seit einigen Jahren näher untersuchte Chinhydron-elektrode. Das Chinhydron ist das Additionsprodukt von Chinon und Hydrochinon 1 : 1 und kann durch Mischen der reinen alkoholischen Lösungen und Eingießen in Wasser leicht rein gewonnen werden. Es löst sich etwa 0,005 normal in Wasser und erzeugt an einer blanken Platin- oder Goldelektrode ein scharf definiertes Potential. Diese Anordnung ist als eine Wasserstoffelektrode (zweiter Art, vgl. S. 475) von sehr kleinem Druck zu betrachten (etwa 10^{-24} Atmosphären) und reagiert umkehrbar auf Veränderung der aktuellen Acidität der umgebenden Lösung. Man schüttelt diese entweder mit festem Chinhydron oder gibt dieses als (frisch bereitete) wässrige oder alkoholische Lösung in beliebiger Menge zu, taucht die schwach ausgeglühte Elektrode vollständig ein und kann sofort messen. Eine solche Elektrode zeigt Fig. 363 (rechts). (Über die Spannung vgl. unten S. 480.) Diese Anordnung kann die Wasserstoffgaselektrode in allen sauren Lösungen ersetzen (mit einem Vorbehalte, s. u.), versagt jedoch in alkalischen Lösungen, deren Acidität 10^{-8} nicht erreicht. Sie zeigt auch (um einige

¹⁾ Vgl. Haber u. Ruß, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **47**, 294 (1904); Biilmann, *Ann. chim. phys.* (9) **15**, 109; **16**, 321 (1921); Sørensen, *ebenda* **16**, 283 (1921); Granger u. Nelson, *Journ. Am. Chem. Soc.* **43**, 1401 (1921); La Mer u. Rideal, *Journ. Am. Chem. Soc.* **46**, 223 (1924); E. Schreiner, *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* **121**, 321 (1922), **122**, 201 (1922); **135**, 333 (1924); Drucker u. Riethof, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **111**, 1 (1924); Auerbach u. Smolczyk, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **110**, 65 (1924); Veibel, *Journ. Chem. Soc.* **123**, 2203 (1923), v. Halban u. Ebert, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **112**, 386 (1924).

Millivolt) falsch an, wenn die Lösung Elektrolyte in höherer Konzentration als 0,1 Mol/Liter enthält.

Jedoch kann man auch in diesem Falle einwandfreie Werte erhalten, wenn man die Lösung stets sowohl an Chinhydron wie an einer der Komponenten (Chinon oder Hydrochinon) gesättigt erhält, durch Zufügen dieser Stoffe in fester Form. In diesem Falle schützt man die Lösungen einige Stunden mit den beiden Bodenkörpern und läßt diese bei der Messung die tief eingetauchte Elektrode umgeben.

Die Chinhydronelektrode ist um rund 0,7 Volt positiv gegen eine Wasserstoffgaselektrode von gleicher Saurekonzentration geladen. Die genauen Werte sind folgende¹⁾:

Differenz zwischen H_2 (760 mm) elektrode und Chinhydronelektrode.

H	0,005 m Chinhydron ²⁾	Gesättigt an Chinhydron + Chinon ³⁾	Gesättigt an Chinhydron + Hydrochinon ³⁾
18°	0,7044	0,7570	0,6185
25°	0,6990	—	—

Der Wasserstoffexponent. Da, wie S. 468 dargelegt, die elektromotorische Kraft logarithmisch von der Konzentration abhängt, so ist es nach einem Vorschlage von Sørensen jetzt oft üblich, nicht mit Konzentrationen, sondern mit deren Logarithmen zu rechnen, besonders bei der sehr häufig biologisch benutzten Wasserstoffelektrode. Wenn die Konzentrationsspannung π zwischen zwei Lösungen von den aktuellen Aciditäten (= Wasserstoffionkonzentrationen) 1 und c besteht, so ist

$$\pi = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{1}{c} = A \cdot \log c$$

oder, falls $c > 1$, mit umgekehrtem Vorzeichen. Sørensen bezeichnet nun die Größe

$$\frac{\pi}{A} = p_H = -\log c$$

als den Wasserstoffexponenten der Lösung von der Konzentration c . Wie man leicht sieht, ist $p_H = 1$ für $c = 0,1$, $p_H = 5$ für $c = 10^{-5}$.

Für den Fall, daß, bei 18° gemessen, $\pi_{1,0}$ die reine — von der Diffusionsspannung (vgl. unten) freie — Konzentrationsspannung einer Gas-

¹⁾ Büllmann, Ann. chim. phys. (9) 15, 109, 16, 321 (1921); Sørensen, ebenda 16, 283 (1921).

²⁾ Nahezu unabhängig von der gesamten Elektrolytkonzentration, wenn diese wesentlich kleiner ist als etwa 0,1 molar.

³⁾ Ganz unabhängig von der Elektrolytkonzentration.

elektrode gegen Normalkalomelektrode (s. u.) bedeutet, $\pi_{0,1}$ und π_g die entsprechenden Werte für 0,1 KCl und gesättigtes KCl, erhält man p_H , wenn man die nachfolgenden Zahlen in ein Diagramm zeichnet und interpoliert.

$\pi_{1,0}$	$\pi_{0,1}$	π_g	p_H
0,344	0,397	0,309	1
0,691	0,744	0,656	7
1,037	1,090	1,002	13

(Hat man bei 25° gemessen, so ist die Linie um etwa 0,003 Volt tiefer zu ziehen.) Der Neutralitätspunkt entspricht $\pi_{1,0} = 0,699$, mithin $p_H = 7,16$.

Kalomelnormalelektrode. Um Potentialunterschiede zwischen einer Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyten zu messen, muß man mindestens noch eine Elektrode und meist noch einen Elektrolyten hinzufügen, um die metallische Verbindung mit dem Elektrometer herstellen zu können. Es ist daher gut, für solche Zwecke stets ein und dieselbe Hilfs- oder Bezugselektrode zu benutzen, um alle Unbestimmtheit aus den beobachteten Werten zu entfernen. Auch ist dies nötig, wenn man veränderliche Potentialunterschiede (z. B. bei der Polarisation s. w. u.) untersucht, da man sonst nicht feststellen kann, welche von beiden Elektroden der polarisierten Zelle die Änderung erfährt.

Für die Auswahl derartiger konstanter Bezugselektroden ist in erster Linie ihre gute Definition maßgebend. Am meisten hat früher als Normalelektrode Zink in konzentrierter Zinksulfatlösung gedient, doch ist diese Wahl aus mehreren Gründen nicht ganz zweckmäßig¹⁾. Viel brauchbarer ist die seit langer Zeit im Leipziger Laboratorium und jetzt allgemein benutzte Elektrode, die aus Quecksilber in Berührung mit einer mit Kalomel gesättigten $1/1$ n-Kaliumchloridlösung besteht.

Die verwendete $1/1$ n-Chlorkaliumlösung muß, falls eine Genauigkeit von 0,1 Millivolt angestrebt wird, innerhalb 0,3 % genau sein. Über die Prüfung des Quecksilbers ist bei der Beschreibung des Cadmiumnormalelementes das erforderliche gesagt worden. An Stelle des flüssigen Quecksilbers kann eine amalgamierte Platinscheibe treten. Käufliches²⁾ Kalomel, sowie selbst hergestellte Präparate (durch Fällen verdünnter Merkuronitratlösung mit Chloriden, oder durch Reduktion von Sublimat

¹⁾ Über Verwendung dieser Kombination als „Tastelektrode“ bei technischen Messungen vgl. Haber u. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 49 (1906).

²⁾ Mit Ausnahme des unter der Bezeichnung „totum“ (in Stücken) erhältlichen Präparates

mit Schwefeldioxyd) geben innerhalb weniger als 0,1 Millivolt übereinstimmende Zahlen, wenn sie in folgender Weise behandelt werden. Man schüttelt das Kalomel mit Quecksilber und der $\frac{1}{1}$ *n*-Chlorkaliumlösung, bis das Quecksilber mit dem Kalomel einen gleichförmigen zarten, grauen Brei bildet, der beim Stehen nicht mehr zerfällt. Man läßt absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, gießt neue Lösung auf und wiederholt das Auswaschen in dieser Weise zwei- bis dreimal. Zuletzt schüttelt man mit einer größeren Portion der Chlorkaliumlösung und bewahrt die dekantierte Flüssigkeit zu weiterem Gebrauch auf.

Auf den Boden des trockenen oder mit der obigen Flüssigkeit ausgespülten Elektrodengefäßes kommt eine Schicht reinen, trockenen (oder ebenfalls mit der Chlorkaliumlösung ausgespülten) Quecksilbers, hierauf der Brei aus Kalomel und Quecksilber in etwa 1 cm hoher Schicht und endlich die mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Chlorkaliumlösung.

Die Korngröße des Kalomels hat keinen Einfluß, wenn grobe und feine Teile zugleich vorhanden sind¹⁾.

Die Elektrode kann sofort nach der Zusammenstellung verwendet werden. Ihre E. K. ist auf etwa $\pm 0,05$ Millivolt definiert²⁾. Das Dunkelwerden des Kalomels im Licht ändert die E. K. nicht merklich. Der Temperaturkoeffizient ist 0,6 Millivolt pro Grad. Gegen Erschütterungen ist die nach obiger Vorschrift zusammengestellte Elektrode recht wenig empfindlich, wenn man Gefäße von nicht mehr als 3 cm Durchmesser verwendet. Einen guten Schutz bietet auch die S. 457, Fig. 346 dargestellte Vorrichtung.

Eine geeignete Form des Elektrodengefäßes ist die S. 471, Fig. 357 links abgebildete. Um die Kalomelelektrode mit der zu messenden Elektrode zu verbinden, füllt man das gebogene Rohr durch Blasen in den Gummischlauch, schließt den Quetschhahn und senkt das Rohr in ein Gefäß mit einem geeigneten Elektrolyten (in den meisten Fällen ist eine konzentrierte Kaliumchloridlösung zweckmäßig, s. w. u.), welcher andererseits mit der zu messenden Elektrode verbunden ist. Der Aufbau entspricht also Fig. 357, S. 471. Eine andere Form bei Sauer (l. c.).

¹⁾ Sauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 146 (1904); Lewis u. Sargent, Journ. Am. Chem. Soc. 31, 362 (1909).

²⁾ Diese Definition ist für unsere Zwecke mehr als ausreichend, da durch die unvermeidlichen Flüssigkeitspotentialdifferenzen (s. w. u.) meist viel größere Unsicherheiten in die Messung kommen. Bei besonders großer Sorgfalt kann man die Unsicherheit noch erheblich verkleinern (etwa $\pm 0,01$ Millivolt).

Nach dem Gebrauch nimmt man die Normalelektrode heraus, laßt durch Neigen einige Tropfen aus dem Verbindungsrohr austropfen und saugt darauf die Flüssigkeit aus dem Verbindungsrohr zurück. Bei längerem Nichtgebrauch taucht man das Verbindungsrohr in Kaliumchloridlösung von derselben Konzentration. Wenn nach längerem Gebrauch die Flüssigkeitsmenge im Elektrodengefäß zu weit abgenommen hat, saugt man durch das Verbindungsrohr die mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Lösung nach.

Die E. K. zwischen Quecksilber und einer normalen mit Kalomel gesättigten Kaliumchloridlösung ist nach dem, was man zur Zeit darüber weiß, etwa 0,56 Volt, derart, daß das Quecksilber positiv, die Lösung negativ ist. Da die E. K. der Kalomelektrode innerhalb 0,1 Millivolt reproduzierbar ist, so soll provisorisch die E. K. gleich 0,5600 Volt bei Zimmertemperatur (18°) angenommen werden. Es ist also $\pi_{\text{Hg}} - \pi_{\text{KCl}} = + 0,5600$ bei 18°. Dieser Betrag ist unter Berücksichtigung des Vorzeichens von der gemessenen gesamten E. K. abzuziehen, wenn die E. K. der anderen Elektrode berechnet werden soll (s. w. u.).

Andere Bezugselektroden. Nach Richards¹⁾ soll die E. K. noch besser definiert sein, wenn man an Stelle der $\frac{1}{10}$ n-Chlorkaliumlösung $\frac{1}{10}$ n-Lösung nimmt, doch trifft dies für sachgemäß (s. o.) hergestellte Elektroden nicht zu, vielmehr ist diese „Zehntel-Normalelektrode“ weniger gut definiert als die andere (Sauer l. c.). Sie zeigt Quecksilber bei 18° um 0,613 Volt positiver als die Lösung. In manchen Fällen kann man mit Rücksicht auf den Einfluß der Ionenbeweglichkeiten statt Chlorkalium normale Salzsäure verwenden.

In neuerer Zeit ist aus später (s. S. 489) zu erörternden Gründen mehrfach die Elektrode mit gesättigter Lösung von KCl empfohlen und angewendet worden²⁾. Diese bietet gegenüber der mit normaler Lösung gefüllten kaum einen Vorteil, jedoch den Nachteil, daß man außerhalb der Gebrauchszeit die Verdunstung verhindern muß, damit der Heber sich nicht verstopft. Will man sie verwenden, so vermeide man die Gegenwart von KCl als Bodenkörper, da sonst Temperaturänderungen stören können, und benutze bei etwas unter Zimmertemperatur gesättigte Lösung.

Sehr gut definierte Elektroden gibt auch Silber in Halogensalzlösung, die mit Halogensilber gesättigt sind. Man bedeckt die galvanisch in Silbercyankaliumlösung versilberte Silberelektrode durch abwechselndes anodi-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 37 (1897).

²⁾ Zum Beispiel Michaelis, Praktikum d. physikal. Chem., Berlin bei J. Springer; ferner außer anderen Autoren E. Schreiner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 121, 321 (1922); 122, 201 (1922).

sches und kathodisches Behandeln in einer Halogenwasserstofflösung (zuletzt muß anodisch behandelt werden) mit einer Schicht Halogensilber.

Verlässliche Chlorsilberelektroden, die auf 0,05 Millivolt und weniger übereinstimmen, erhält man in folgender Weise. Eine Platindrahtspirale wird in Glas eingeschmolzen, mit konzentrierter Salpetersäure ausgekocht und in Cyanidlösung mit etwa 8 Ampere/cm² versilbert (einige Stunden). Nach mehrtägigem Waschen in Leitfähigkeitswasser wird sie mit einer Paste von reinem Silberoxyd bedeckt, getrocknet und mehrere Stunden auf 400° erhitzt. Hierauf folgt elektrolytische Chlorierung des Silbers in 0,75*N* HCl mit einigen Ampere (etwa zwei Drittel der Versilberungsstromstärke) und mehrfaches Waschen mit der zur Untersuchung bestimmten Lösung. Diese Elektroden zeigen im Licht bis zu 0,1 Millivolt höher als in völliger Dunkelheit, bleiben jedoch im gewöhnlichen Tageslicht konstant auf 0,01 Millivolt¹⁾.

Hat man vorzugsweise mit sauren Lösungen zu arbeiten, so verwendet man in allen obigen Kombinationen die Halogenwasserstoffsäuren an Stelle der Alkalihaloide. Die elektromotorischen Kräfte sind gleich denen in Alkalihaloiden, wenn die Konzentration des Halogenions ebenfalls gleich ist. Auch Hg, Hg₂SO₄, H₂SO₄ leistet in solchen Fällen häufig gute Dienste (s. u.).

Für alkalische Lösungen kann man Quecksilber in Alkalilauge, die mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, anwenden²⁾. Auch die analoge Silberkombination ist gut definiert (Luther u. Pokorny).

Von Nernst ist als konstante Bezugselektrode ein mit Wasserstoff beladenes, platinirtes Platinblech in einer $\frac{1}{10}$ *N*-Wasserstoffionenlösung empfohlen worden. Er schlägt vor, die E. K. dieser Elektrode = 0 anzusetzen³⁾.

¹⁾ Noyes u. Ellis, Journ. Am. Chem. Soc. 39, 2533 (1917); Linhart, ebenda 41, 1175 (1919). Vgl. ferner Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 577; Jahn, ebenda 33, 554 (1900), Küster u. Thiel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 24, 12 (1900), Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. 28, 166 (1906); Corran, ebenda 45, 1627 (1923); Pearce u. Fortsch, ebenda 45, 2852 (1913); Forbes u. Anderegg, ebenda 37, 1676 (1915) u. a. m. Bezügl. Löslichkeit von AgCl in Chloriden: Forbes u. Cole, ebenda 43, 2492 (1921).

²⁾ Vgl. Donnan u. Allmand, Journ. Chem. Soc. 99, 845 (1914).

³⁾ Vgl. hierüber Ostwald-Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 91 (1901). Da bei allen Versuchen stets die algebraische Summe von zwei Einzelelektroden genommen wird, so kann man eine von ihnen willkürlich annehmen. Für die Rechnung am bequemsten wäre es, eine fingierte Nullelektrode von solcher E. K. anzunehmen, daß sämtliche übrigen elektromotorischen Kräfte nur positiv, oder nur negativ werden. Vgl. dazu Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 686 (1903).

Nachfolgende Zahlen können in den meisten Fällen als hinreichend genau betrachtet werden. Die Messungen, auf die sie begründet sind, lassen sich meist auf 0,1 Millivolt reproduzieren; eine Unsicherheit wird aber durch die notwendige Berechnung der Einzelpotentialdifferenzen aus ganzen Ketten verursacht (s. S. 488 ff.), diese beträgt meist bis zu 1 Millivolt, oft auch mehr.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen können deshalb zum Teil um einige Millivolt unsicher sein. Sie sind so zu verstehen, daß als Nullpunkt willkürlich entweder die Spannung der Normalchloralkaliumkalomelektrode bei gleicher Temperatur (ϵ_c) oder die einer Wasserstoffelektrode, ebenfalls bei gleicher Temperatur und vom H_2 -Partialdrucke 760 mm, gewählt ist, in deren Lösung die H^+ -Konzentration 1,0 normal ist¹⁾ (ϵ_h). Die Elektrode ist stets als positiver Pol notiert.

Halbelektrodenspannung:

	Mol/l	18	ϵ_c	25	18	ϵ_h	25
Hg HgCl KCl	1,0	0,000	0,000	+ 0,284	+ 0,283		
	0,1	+ 0,052	+ 0,053	+ 0,336 ²⁾	+ 0,336 ²⁾		
	3,5	- 0,032	- 0,033	+ 0,252	+ 0,250		
Hg HgCl HCl	0,1	+ 0,051	+ 0,052	+ 0,335	+ 0,335		
Ag AgCl KCl	0,1	+ 0,008	+ 0,007	+ 0,292	+ 0,290		
Ag AgCl HCl	0,1	+ 0,007	+ 0,006	+ 0,291	+ 0,289		
H_2 HCl	0,1	- 0,347	- 0,347	- 0,063	- 0,064		
H_2 $\frac{1}{2}H_2SO_4$	0,1	-	- 0,356	-	- 0,073		
Hg Hg_2SO_4 $\frac{1}{2}H_2SO_4$	0,1	-	+ 0,399	-	+ 0,682		
H_2 NaOH	0,1	- 1,043	- 1,044	- 0,759	- 0,761		
Hg HgO NaOH	0,1	-	- 0,118	-	+ 0,165		
H_2 $[H^+]$	1,0	- 0,284	- 0,283	0,000	0,000		

Berechnung der E. K. von Einzelelektroden durch Vergleich mit der Normalelektrode. Da diese Rechenoperation dem Anfänger häufig Schwierigkeiten bereitet, so sei sie hier an ein paar Beispielen durchgeführt. Es seien A und E zwei Elektroden, B, C, D Elektrolyte (Fig. 367).

Die Potentiale, bezogen auf einen willkürlichen gemeinsamen Nullpunkt, seien $\pi_A, \pi_B, \dots \pi_E$.

¹⁾ Dieser Nullpunkt ist von der Deutschen Bunsengesellschaft empfohlen worden. Er entspricht hier der Annahme, daß 0,1 HCl die Wasserstoffionenkonzentration 0,082 hat.

²⁾ Sorensen, C. R. Lab Carlsberg 15, Nr. 6 (1924), berechnet den um 0,002 abweichenden Wert 0,338. Hieraus geht die Unsicherheit hervor, welche bezüglich des Überganges von dem Ostwaldschen Nullpunkt auf den Nernstschen noch besteht.

Dann ist $(\pi_A - \pi_B) + (\pi_B - \pi_C) + (\pi_C - \pi_D) + (\pi_D - \pi_E) = \pi_A - \pi_E$
 oder kurz $\pi_{A-B} + \pi_{B-C} + \pi_{C-D}$ und $\pi_{D-E} = \pi_{A-E}$.

In den meisten Fällen können π_{B-C} und π_{C-D} vernachlässigt werden; dann ist

$$\pi_{A-B} + \pi_{D-E} = \pi_{A-E}.$$

Man beachte, daß die Reihenfolge der Buchstaben stets der Reihenfolge der aneinander grenzenden Stoffe entspricht; ferner beachte man bei numerischen Rechnungen die Vorzeichen.

Es sei z. B. *A* eine Zinkelektrode, *B* Zinksulfatlösung, *D* Normalchlorkaliumlösung, *E* eine Quecksilberelektrode. Durch einen Versuch sei die gesamte E. K. gleich 1,085 Volt bestimmt worden, und zwar wurde gefunden, daß die Zinkelektrode negativ gegenüber der Quecksilberelektrode ist.

$$\pi_{A-E} = \pi_{Zn} - \pi_{Hg} \text{ ist also } -1,085 \text{ Volt.}$$

$\pi_{D-E} = \pi_{nKCl} - \pi_{Hg} = -0,560$ Volt, da nach S. 483 Quecksilber sich um 0,560 Volt positiv gegenüber Chlorkaliumlösung ladet.

$$\pi_{Zn-Hg} = \pi_{Zn} - \pi_{nSO_4} + \pi_{KCl-Hg} - 1,085 \text{ V.} = x + (-0,560 \text{ V.}).$$

Hieraus $\pi_{Zn} - \pi_{nSO_4} = -1,085 - (-0,560) = -0,525$ Volt. Zink ist also um 0,525 Volt negativer als die Lösung, oder die Lösung ist um 0,525 Volt positiver als das Zink, da $\pi_{A-B} = -\pi_{B-A}$.

Nach demselben Schema können auch kompliziertere Schaltungen berechnet werden. Es sei z. B. das Cadmiumnormalelement *AB* mit einem Element, bestehend aus der Normalelektrode *CD* und einer Kupferelektrode *F* in Kupfersulfat *E*, kombiniert¹⁾. (Fig. 368.)

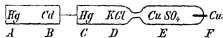


Fig. 368.

Experimentell wurde $\pi_{A-F} = +0,994$ Volt gefunden.

$\pi_{A-B} = +1,019$ Volt; $\pi_{B-C} = 0$; $\pi_{C-D} = +0,560$ Volt; π_{D-E} kann vernachlässigt werden.

$$\pi_{A-F} = \pi_{A-B} + \pi_{D-C} + \pi_{E-F} + 0,994 = +1,019 + 0,560 + x.$$

Daraus

$$\pi_{E-F} = \pi_{nSO_4} - \pi_{Cu} = 0,994 - 1,019 - 0,560 \text{ Volt} = -0,585 \text{ Volt,}$$

¹⁾ Wo der positive Pol der ganzen Kette ist, erkennt man daraus, wie die Schaltung in der Brückenkombination war. Er muß gegen den positiven Pol des Akkumulators geschaltet gewesen sein, sonst wäre keine Kompensationsstellung gefunden worden

d. h. Kupfer ist um 0,585 Volt positiver als die Lösung. Kehrt man die ganze Reihenfolge um, so erhält man natürlich dasselbe Resultat

$$\pi_{F-A} = \pi_{F-B} + \pi_{D-C} + \pi_{B-A} = 0,994 = x - 0,560 - 1,019.$$

Folglich $\pi_{F-A} = -0,994 - (-0,560) - (-1,019) = +0,585$ Volt.

Vor Irrtümern schützt wirksam die graphische Darstellung; eine solche zeigt für das letzte Beispiel folgendes Bild (Fig. 369a). Bekannt sind Richtung und Größe der Sprünge AB , CD und FA ; man sieht sofort, daß EF gleich dem Unterschiede $AB + CD - FA$ sein muß, mit der Stromrichtung von E nach F .

Fig. 369b zeigt dasselbe Resultat für die Reihenfolge $ABFEDC$ der Schaltung¹⁾.

Die gleichen Regeln gelten natürlich, wenn aus bekannten Einzelpotentialdifferenzen die Summen zu berechnen sind²⁾.

Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschiedener Lösungen. Diese Spannung läßt sich zur Zeit nur näherungsweise berechnen. In

die hierfür aufgestellten Formeln gehen die Beweglichkeiten, Wertigkeiten und Konzentrationen der Ionen ein, und strenggenommen gelten sie überhaupt nur für vollständig dissoziierte Lösungen. Außerdem sind sie etwas abhängig von der Annahme, wie die Diffusion der Lösungen vor sich geht. Die Nernst-Plancksche Theorie³⁾ führt bei zwei weitgehend dissoziierten Lösungen desselben binären Elektrolyten auf

$$\pi = \frac{u-v}{u+v} \cdot 0,0577 \cdot \frac{T}{273} \cdot \log \frac{c_1}{c_2},$$

wo u die Beweglichkeit des Kations, v die des Anions ist, c_1 die Ionenkonzentration der höher konzentrierten, c_2 die der anderen, T die absolute Temperatur bedeutet. (Die positive Tendenz ist also für $u > v$ zur verdünnten Lösung gerichtet; z. B. für Salzsäure bei 18° und $c_1 = 0,01$, $c_2 = 0,001$, gleich 0,038 Volt.)

¹⁾ Vgl. Sauer l. c.

²⁾ Es ist zu beachten, daß in der Literatur zum Teil eine von der obigen abweichende Wahl der Vorzeichen verbreitet ist. Vgl. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 97 (1906).

³⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889); Planck, Ann. d. Phys. (3) 40, 561 (1890).

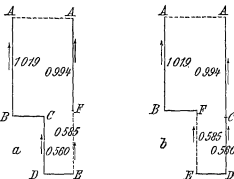


Fig. 369.

Bei zwei verschiedenen binären, stark dissoziierten Elektrolyten liegt die Spannung stets zwischen

$$\pi = 0,0577 \cdot \frac{T}{273} \log \frac{\sum c_2 \cdot v_2}{\sum c_1 v_1} \quad \text{und} \quad \pi = 0,0577 \frac{T}{273} \cdot \log \frac{\sum c_1 u_1}{\sum c_2 u_2}.$$

Ist $c_1 = c_2$, so folgt¹⁾

$$\pi = 0,0577 \frac{T}{273} \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

(z. B. für HCl und KCl $\pi = 0,027$ bei 18°).

Für ungleiche Valenz der Ionen hat Lovén²⁾ analoge Formeln abgeleitet.

Infolge anderer Annahme der Struktur des Diffusionsgefälles abweichende Formeln haben Henderson³⁾ und Bjerrum⁴⁾ gegeben. Hiernach ist allgemein für beliebige, stark dissoziierte Lösungen

$$\pi = 0,0577 \cdot \frac{T}{273} \cdot x \cdot \log y.$$

Hier ist

$$x = \frac{\sum c_2 u_2 - \sum c_2 v_2 - \sum c_1 u_1 + \sum c_1 v_1}{\sum n c_2 u_2 - \sum n c_2 v_2 - \sum n c_1 u_1 - \sum n c_1 v_1}$$

und

$$y = \frac{\sum n c_2 u_2 + \sum n c_1 v_2}{\sum n c_1 u_1 + \sum n c_1 v_1},$$

wo die c , u und v die oben angegebene Bedeutung haben und n die jeweilige Wertigkeit des Ions darstellt.

Für die oben besprochenen einfachen Fälle ($n = 1$ und $c_1 = c_2$ resp. $u_1 = u_2$ oder $v_1 = v_2$) vereinfacht sich diese Formel sehr. Sie wird in solchen Fällen mit der Nernst-Planckschen identisch. Auch sonst treten nur ausnahmsweise erhebliche Differenzen (in der Größenordnung von Millivolt) auf.

Es scheint, daß meist die Voraussetzungen der Hendersonschen Formel eher zutreffen als die der anderen⁵⁾. Besonders dann, wenn man nach Bjerrum (l. c.) das Zwischengefäß (vgl. Fig. 363) vor Einfüllung der (höher konzentrierten) Lösung mit feinem Seesande füllt oder diese Lösung mit einem Versteifungsmittel versetzt. (Starke Säuren hindern die Gerinnung von Agar und Gelatine.)

¹⁾ Negbaur, Ann. d. Phys. (3) 44, 750 (1891); Nernst, ebenda 45, 353, 360 (1892).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 593 (1890); vgl. auch Johnson, Ann. d. Phys. (4) 14, 995 (1904); sowie Pleijel, Zeitschr. f. physik. Chem. 72, 1 (1910).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 118 (1907); 63, 325 (1908).

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 58, 389 (1911); Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 428 (1905).

⁵⁾ Vgl. Büchi, Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 443 (1924).

Ferner ist ein sehr gut definierter Übergang nach Lamb und Larson¹⁾ dadurch herzustellen, daß man die Lösungen in etwa 5 mm weiten Röhren gegeneinander strömen läßt („flowing junction“).

In der folgenden Tabelle sind einige nach Henderson berechnete, häufig vorkommende Diffusionspotentiale für 25° in Volt angegeben. Sie können bei stark sauren oder stark alkalischen Lösungen um einige Millivolt falsch sein. Die Werte für 18° weichen nur wenig ab und können nach den angegebenen Formeln leicht berechnet werden. Der Pfeil deutet die Richtung des positiven Stromes an.

$\text{HCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 1,0 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,014$	$\text{KCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 1,0 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,0002$	$\text{NaCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,0002$
$\text{HCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 1,0 \quad 1,0 \end{smallmatrix} 0,027$	$\text{KCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,0007$	$\text{NaCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \leftarrow \\ 0,1 \quad 1,0 \end{smallmatrix} 0,0009$
$\text{HCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,004$	$\text{KCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,01 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,0011$	$\text{NaCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \leftarrow \\ 0,1 \quad 0,1 \end{smallmatrix} 0,0046$
$\text{HCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 1,0 \end{smallmatrix} 0,0097$	$\text{KCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 1,0 \end{smallmatrix} 0,0004$	
$\text{HCl} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 0,1 \end{smallmatrix} 0,027$	$\text{NaOH} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \leftarrow \\ 0,1 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,002$	
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 3,5 \end{smallmatrix} 0,004$	$\text{NaOH} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \leftarrow \\ 0,1 \quad 1,0 \end{smallmatrix} 0,006$	
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 1,0 \end{smallmatrix} 0,009$	$\text{NaOH} \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \leftarrow \\ 0,1 \quad 0,1 \end{smallmatrix} 0,020$	
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{KCl} \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ 0,1 \quad 0,1 \end{smallmatrix} 0,030$		

Da die Eliminierung der Flüssigkeitsspannung rechnerisch nicht streng durchzuführen ist, sucht man sie nach Möglichkeit experimentell zu unterdrücken. Man bringt die Lösungen nicht direkt zur Berührung, sondern schaltet zwischen sie gesättigte Chlorkaliumlösung (etwa 3,5 normal). Da deren Ionen nahezu gleiche Beweglichkeit haben und im Verhältnis zu den meisten in Betracht kommenden Elektrodenflüssigkeiten hoch konzentriert sind, so wird die Flüssigkeitsspannung weitgehend vernichtet²⁾, und zwar so weit, daß, abgesehen von konzentrierten starken Säuren, meist höchstens ein oder zwei Millivolt übrigbleiben. Praktisch meist ausreichen wird die Annahme, daß bei Salzen die Spannung nahezu

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 42, 229 (1920).

²⁾ Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 429 (1905); Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 58, 389 (1911), s. a. Tower, Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 200 (1896).

Null beträgt. Nach Bjerrum soll man noch eine zweite Messung mit $\frac{3,5}{2}$ KCl machen und die Differenz beider Werte zu dem von 3,5 KCl addieren, um die praktisch reine Konzentrationsspannung π zu erhalten, also

$$\pi = \pi_{3,5} + (\pi_{3,5} - \pi_{1,75})^1).$$

Kann man KCl nicht nehmen (z. B. bei Silberlösungen), so verwendet man KNO_3 mit 15 Molaprozent NaNO_3 in möglichst hoher Konzentration. (Auch hochkonzentrierte Lösungen von Ammonitrat oder möglicherweise Lithiumacetat sind verwendbar.)

Bestimmung der Verdünnungs- und Überführungsarbeit eines Elektrolyten (Helmholtz). Am reinsten erhält man diese Arbeit, wenn man Elemente benutzt, die aus einer Metallelektrode (die bezüglich des Metallions reversibel ist) und einer Elektrode, die bezüglich des Anions reversibel ist (z. B. Elektrode zweiter Art, Halogenelektrode, Sauerstoffelektrode) kombiniert sind. Schaltet man zwei derartige Elemente mit verschiedenen konzentrierten Elektrolyten gegeneinander, so ist das ganze ein Konzentrationselement ohne Diffusion. Seine E. K. multipliziert mit $96,50 \cdot 10^3$ Coulombs ergibt die Arbeit, die bei der Verdünnung von 1 Äquivalent des Elektrolyten von der einen Konzentration bis zur anderen zu gewinnen ist. Befindet sich allgemein der Elektrolyt in beiden Elementen in zwei verschiedenen (im weitesten Sinn des Wortes) Lösungsmitteln, so mißt die E. K. multipliziert mit $96,50 \cdot 10^3$ Coulombs immer die Arbeit der Überführung von 1 Äquivalent des Elektrolyten aus der einen Lösung in die andere²).

Weniger rein und voraussetzungsfrei erhält man die Verdünnungs- resp. Überführungsarbeit durch „Konzentrationselemente mit Diffusion“:

Metall	Salzlösung konz. – Salzlösung verd.	Metall
oder:		
Elektrode reversibel in bezug auf Anion	Salzlösung konz. – Salzlösung verd.	Elektrode reversibel in bezug auf Anion

¹) Es scheint, daß diese Extrapolation etwas zu weit führt und $\pi = \pi_{3,5} + \frac{1}{2}(\pi_{3,5} - \pi_{1,75})$ der Wahrheit näher kommt. Die geringe Ungleichheit der Ionenbeweglichkeiten des gesättigten KCl kommt dann einigermaßen in Betracht, wenn es sich um den Absolutwert einer Halbelektrode handelt, jedoch nur ausnahmsweise dann, wenn die Differenz zweier Elektroden bestimmt werden soll. Man wird überhaupt mit einer Unsicherheit von durchschnittlich etwa 0,001 Volt auch bei diesem Verfahren rechnen müssen, da Dissoziation und Ionenbeweglichkeit von konzentrierten Lösungen (speziell von KCl) nicht genügend bekannt sind.

²) Vgl. z. B. Luther, Zeitschr. physik. Chem. 19, 543 (1896); Dolezalek, daselbst 38, 487 (1901).

Die E. K. an der Berührungsstelle der beiden verschiedenen Salzlösungen muß bekannt sein. Näheres z. B. Nernst¹⁾. Aus den Werten der E. K. einer Konzentrationskette mit Diffusion und einer ohne Diffusion kann die „Überföhrungszahl“ des Elektrolyten berechnet werden (Helmholtz); vgl. Kap. 17.

Einen Spezialfall des Obigen bildet die Bestimmung der Wertigkeit eines Ions resp. des Molargewichtes eines undissoziierten Salzes aus der Abhängigkeit der E. K. von der Verdünnung²⁾.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und der Abnahme der freien Energie einer Reaktion. Oxydations- und Reduktionsvorgänge lassen sich meist direkt zu elektromotorisch wirksamen Kombinationen vereinigen. Das allgemeine Prinzip zur Verwendung besteht darin, daß man die unmittelbar aufeinander reagierenden Stoffe räumlich trennt, so daß alle Vorgänge nur dadurch zustande kommen können, daß gleichzeitig Elektrizität durch die Elektroden in den Elektrolyten tritt.

Andere Vorgänge lassen sich häufig an Oxydations- und Reduktionsvorgänge koppeln. Einige Beispiele werden das Gesagte illustrieren:

Element				Vorgang	
Pt	$\begin{array}{c} \text{MnO}_4^- \\ + \\ \text{H}^+ \end{array}$	Indiff. Elektrolyt	$\begin{array}{c} \text{Fe}^{+++} \\ \text{Fe}^{++} \end{array}$	Pt Oxydation	$5 \text{Fe}^{++} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{+++} + \text{Mn}^{++} + 4 \text{H}_2\text{O}$
Ag	$\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\ \text{AgCl fest} \end{array}$	Indiff. Elektrolyt	$\begin{array}{c} + \\ \text{Ag} \end{array}$	Ag Fällung	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl fest}$
Pt H ₂	$\begin{array}{c} \text{OH}^- \\ + \\ \text{Na} \end{array}$	Indiff. Elektrolyt	$\begin{array}{c} + \\ \text{H} \\ - \\ \text{Cl} \end{array}$	Pt Neutralisation	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Pt H ₂	Lösung gesättigt Bodenkörper	Pt O ₂ Pt O ₂	reines Wasser	Pt Destillation von Wasser	fester Stoff + Wasser → gesättigte Lösung
Sn weiß	Zinnsalz			Sn graü Allotrope Umwandlung	$\text{Sn}_{\text{weiß}} \rightarrow \text{Sn}_{\text{grau}}$

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 487 (1901)

²⁾ Vgl. z. B. Ogg, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 285 (1898).

Theoretisch richtiger (aber experimentell nur selten ausführbar) ist es, Berührungsstellen verschiedener Elektrolyte zu vermeiden.

Die E. K. derartiger umkehrbarer Elemente steht in naher Beziehung zu der „freien Energie“ des Vorganges sowie zur Konstanten des Gleichgewichts, das sich bei der unmittelbaren Berührung der reagierenden Stoffe schließlich einstellen würde¹⁾.

Der Temperaturkoeffizient der E. K. und die E. K. stehen in naher Beziehung zu der Reaktionswärme des Vorganges. Man kann auf diese Weise eine der drei Größen durch experimentelle Bestimmung der beiden anderen ermitteln²⁾.

Erleidet eine feste Phase, die am elektromotorischen Vorgang beteiligt ist, bei einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung, so wird der Temperaturkoeffizient der E. K. bei dieser Temperatur unstetig³⁾.

Bestimmung des stromliefernden Vorganges. Man ist häufig im unklaren, welcher Vorgang an der Elektrode stromliefernd wirkt. Man versucht dann durch systematische Veränderung der Konzentration der verschiedenen Stoffe in der Umgebung der Elektrode herauszufinden, welche auf die E. K. einen Einfluß ausüben. Die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration dieser Stoffe ergibt dann, die Gültigkeit der Formel S. 468 vorausgesetzt, die Gleichung der an der Elektrode stattfindenden Reaktion. Die Bemerkungen S. 467 u. 470 sind in solchen Fällen besonders sorgfältig zu beachten. Trotzdem führt das Verfahren häufig nicht zum Ziel⁴⁾.

Bestimmung von Konzentrationen. Ist der Elektrodenvorgang bekannt, oder ist die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration der umgebenden Stoffe empirisch ermittelt, so kann man umgekehrt die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in einer gegebenen Lösung auf elektromotorischem Wege bestimmen. Besonders geeignet sind hierzu gut umkehrbare Elektroden: Metallelektroden, Elektroden zweiter Art, Halogenelektroden, Wasserstoffelektroden, Mangansuperoxyd- und Bleisuperoxydelektroden. Kennt man z. B. die E. K. von

¹⁾ Vgl. Van't Hoff, Chemisches Gleichgewicht, S. 98 (Ostwalds Klassiker, Nr. 110, herausgeb. v. Bredig). Auch Knüpfner, Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 255 (1890); Sammet, ebenda 53, 641 (1905).

²⁾ Van't Hoff, l. c. 103; Richards u. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 1 (1899).

³⁾ Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 53 (1894) u. später. Über Druckeinfluß vgl. Cohen u. Schut, Piezochemie (Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft).

⁴⁾ Vgl. S. 441 Abegg, Loimaranta, Luther, sowie unter „Zersetzungs-spannung“.

Silber gegen eine Silberionlösung von bekannter Konzentration, so kann man aus der E. K., die Silber z. B. gegen eine Kaliumsilbercyanidlösung zeigt, nach der Formel S. 468 die Konzentration des Silberions in dieser Lösung berechnen. Ebenso kann man mit einer Quecksilbermercuriosulfatelektrode die Konzentration von Sulfation bestimmen. Kennt man die E. K., welche einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Ferriion zu Ferroion entspricht, so kann man durch Messung der E. K. dieses Konzentrationsverhältnis in einem Gemenge von Ferro- und Ferricyankalium oder von Ferro- und Ferrioxalat bestimmen.

Der Vorzug dieser Methoden besteht darin, daß andere in der Lösung vorhandene Stoffe meist nur einen relativ geringen Einfluß ausüben. Bei allen derartigen Bestimmungen ist darauf zu achten, daß keine spontanen Reaktionen eintreten; in solchen Fällen führt häufig ein Umweg zum Ziel, vgl. Luther¹⁾.

Löslichkeitsbestimmung. Einen weiteren Spezialfall der Ionenkonzentrationsbestimmung bildet die elektrometrische Löslichkeitsbestimmung. In einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes ist das Produkt der Ionenkonzentrationen (das sog. Löslichkeitsprodukt) eine Konstante. Ist die Konzentration des (im Überschuß vorhandenen) Anions bekannt, die Konzentration des Metallions mit Hilfe einer Metallelektrode auf elektromotorischem Wege ermittelt, so erhält man das Löslichkeitsprodukt durch Multiplikation beider Konzentrationen. In Lösungen eines binären Elektrolyten, wo keines der Ionen im Überschuß ist, wäre die Konzentration des Kations = der Konzentration des Anions = der Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt. Kann man das Salz als vollständig dissoziiert ansehen, so ist die Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt identisch mit der Löslichkeit²⁾.

Auch zur Ermittlung der Konstitution von Amalgamen und Legierungen kann man Konzentrationsketten verwenden. Man benutzt eine beliebige Lösung eines Salzes des weniger edlen der beiden Metalle (z. B. ZnSO_4 für Messing oder Zinkamalgame) und als Elektroden zwei nach verschiedenen Verhältnissen gemischte Proben der Legierung, z. B. ein- und zweiprozentiges Zinkamalgame. Die elektromotorische Kraft des Elements hängt dann nur vom Verhältnisse der Zinkkonzentrationen im Amalgame ab, nach der Formel (bei Zimmertemperatur)

$$\pi = 0,0577 \cdot \log \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^n.$$

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 491 (1901).

²⁾ Vgl. Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 577 (1894). Weitere Literatur bei Abegg u. Cox, ebenda 46, 1 (1903).

Hier sind P_1 und P_2 die Konzentrationen des Zinks im Amalgam und n die Zahl, welche angibt, ob das Zink als Zn_1 oder als Zn_2, Zn_3 usw. im Amalgam anzunehmen ist¹⁾.

Verwendung des Elektrometers als Indikator bei der Titrieranalyse.

Setzt man zu einer Silbernitratlösung, in welche eine Silberelektrode taucht, tropfenweise eine Chloridlösung, so ändert sich die E. K. nur langsam, wenn Silberion (im Anfang) oder Chlorion (am Ende) im Überschuß vorhanden sind. Wenn beide Ionen in angenähert gleicher Konzentration vorhanden sind, so bewirkt ein sehr geringer Überschuß eines der beiden Ionen eine bedeutende Änderung der E. K. Man kann also den „Endpunkt“ der Ausfällung des Silbers an dem Eintreten einer raschen Änderung der E. K. erkennen. Fig. 370 zeigt graphisch dies Verhalten; die E. K. ist Ordinate, die zugefugte Menge Chloridlösung Abszisse.

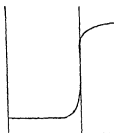


Fig. 370.

In ähnlicher Weise kann die Änderung der E. K. von Wasserstoffelektroden bei der acidimetrischen und alkalimetrischen Titration dienen. Dasselbe Prinzip kann bei Oxydationstitrationen bisweilen von Vorteil sein²⁾.

Stromspannungskurve. Eine Zelle aus zwei Elektroden und einem (oder mehreren hintereinander geschalteten) Elektrolyten hat im allgemeinen eine E. K. Laßt man durch die Zelle einen Strom gehen, so wird durch Konzentrationsänderung der an den Elektroden befindlichen Stoffe die ursprüngliche E. K. geändert. Diese Änderung nennt man Polarisation. Da die E. K. und die Polarisation einer Elektrode unabhängig sind von den entsprechenden Größen der anderen Elektrode, so ist es zweckmäßig, sie getrennt mittels Hilfselektroden zu messen.

Um experimentell einfache Bedingungen zu haben, ist es indessen vorteilhaft, die zu messende Elektrode viel polarisierbarer als die Anode zu machen und den Widerstand der Zelle klein zu nehmen. Hierdurch wird erzielt, daß die Änderung der angelegten Spannung gleich der Änderung der Versuchselektrode ist.

Man mißt die E. K. zwischen der Hilfselektrode und der entsprechenden polarisierten Elektrode entweder während des Stromdurchganges oder unmittelbar nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms.

¹⁾ Vgl. z. B. G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 477 (1891); O. Sackur, Habilitationsschrift. Breslau 1905.

²⁾ Näheres bei E. Müller, Die elektrometrische Maaßanalyse (Dresden u. Leipzig, Th Steinkopff).

mes. Um derartige Umschaltungen möglichst rasch zu bewirken, dient zweckmäßig ein Stimmgabelunterbrecher oder ein Rotationsunterbrecher¹⁾. Man taucht die Mundung der Hilfselektroden, um sie der Wirkung des Spannungsabfalls möglichst zu entziehen, dicht hinter die zu messende Elektrode (Fig. 371²⁾). Trotzdem kann die Bildung von schlecht leitenden Schichten zu Fehlern führen (siehe Ventilzellen).

Man bestimmt am besten die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte und trägt die Ergebnisse in Koordinatenpapier ein, wobei meist die E. K. zwischen Elektrode und Elektrolyt oder zwischen Elektrode und Hilfselektrode als Abszisse, die Stromdichte als Ordinate gewählt wird. Je steiler die Kurve verläuft, um so unpolarisierbarer ist die Elektrode.

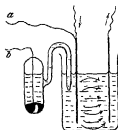


Fig. 371.

Diejenige Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, bei welcher trotz steigender Stromdichte die Polarisation sich nur relativ wenig ändert, nennt man die anodische resp. kathodische Zersetzungsspannung der Lösung. Zersetzungsspannungen sind nur dann scharf definiert und bestimmbar, wenn die neu entstehenden Stoffe sich an der Elektrode als feste oder gasförmige (seltener flüssige) Phasen ausscheiden, also eine geringe Löslichkeit haben. Die Polarisationskurve besteht dann aus einem nahezu horizontalen (stromlosen) und einem nahezu vertikalen Ast (konstanter Polarisation), welche durch einen „Knickpunkt“ verbunden sind (Fig. 372a). Sind die entstehenden Stoffe löslich, so ist der „Knick“ mehr oder weniger abgerundet (Fig. 372b). Zudem ist seine Lage in viel höherem Maße von den Diffusions- und Vermischungsbedingungen, der Dauer des Stromdurchganges und endlich den Einheiten, in denen man Stromstärke und E. K. ausdrückt, abhängig, so daß die Bestimmung

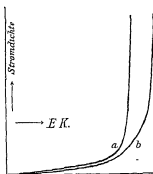


Fig. 372

der Zersetzungsspannung in solchen Fällen mit einer gewissen Willkür behaftet ist. Häufig treten mehr als ein Knickpunkt auf, über deren Deutung die Meinungen geteilt sind.

¹⁾ Vgl. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 469 (1890); 8, 299 (1891). Weitere Literatur bei Le Blanc, Lehrb. der Elektrochemie (Leipzig, O. Leiner).

²⁾ Vgl. Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 208 (1900).

So unsicher die absolute Lage der Knickpunkte ist, so wichtige Schlüsse gestattet die relative Lage verschiedener Zersetzungsspannungskurven, die mit demselben Apparate unter gleichen Bedingungen an verschiedenen Stoffen und Konzentrationen vorgenommen werden.

Daß Lage und Schärfe des „Knickpunktes“ vom Maßstabe der Zeichnung abhängig sind, zeigt sich, wenn man statt der Stromdichten deren Logarithmen aufträgt. (Vgl. Westhaver¹⁾, Preuner und Ludlam²⁾, Haber und Ruß³⁾ s. u.) Es sollte stets diese Darstellung gewählt werden⁴⁾.

Nicht weniger wichtig für die Kenntnis des Elektrodenvorganges ist die „Grenzstromdichte“, d. h. diejenige nahezu konstante maximale Stromdichte, die innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Elektrodenspannung ist. Die Erscheinung entsteht dadurch, daß die chemische oder osmotische Nachlieferung des an der Elektrode verbrauchten Stoffes ihren asymptotischen Wert erreicht. Durch Variation der Diffusionsbedingungen (Rührung, Dicke der Diffusionsschicht, Stromdichte) der chemischen Nachlieferungsbedingungen (Elektrodenmaterial, Katalysatoren und „Gifte“, Konzentration) kann man eine Entscheidung herbeiführen, ob die Polarisation vorzugsweise eine „chemische“ oder eine „Konzentrationspolarisation“ ist. Da Übergangswiderstände die Messungen falschen können, sind sie zu eliminieren⁵⁾. Der stationäre Zustand stellt sich nicht momentan ein. Brauchbare Resultate erhält man im allgemeinen nur, wenn er jeweils eingetreten ist, oder wenn die Änderung als Funktion der Zeit ausgedrückt wird; und zwar kann man entweder bei konstanter Stromdichte die Polarisation ihren konstanten Wert erreichen lassen, oder umgekehrt bei konstanter Polarisation die Stromdichte. (Über Vorteile und Nachteile beider Methoden s. u. Westhaver, Brunner.) Meist wird gemischt gearbeitet und der stationäre Zustand nicht vollständig abgewartet⁶⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 65 (1905).

²⁾ Ebenda 59, 882 (1907).

³⁾ Ebenda 47, 257 (1904). Weitere Literatur bei Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (Leipzig, O. Leiner).

⁴⁾ Zur Aufzeichnung empfiehlt sich die Benutzung von Koordinatenpapier mit logarithmischem Netz (erhältlich bei Schleicher u. Schüll in Duren u. bei Gebr. Wichmann in Berlin, Karlstraße).

⁵⁾ Vgl. Baborovsky, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 465 (1905).

⁶⁾ Zum Beispiel Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 153 (1898); Karsovglanoff, ebenda 12, 5 (1906); H. J. S. Sand, Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 641 (1901).

Fig. 373 zeigt die sämtlichen Erscheinungen (*b* Knickpunkt, *cd* Grenzstrom).

Um die Hilfselektrode möglichst nahe an die zu untersuchende Elektrode heranzubringen, kann man ihr eine haarfeine, biegsame Spitze geben, die durch die Ruhrerwirkung an die Elektrodenfläche gepreßt wird¹⁾.

Die Schaltung ist schematisch in Fig. 374 abgebildet. (Andere Anordnungen in der Literatur.)

Eine konstante Stromquelle ist durch einen Widerstand geschlossen, von dem mittels eines Gleitkontaktes eine veränderliche Potentialdifferenz zu den Elektroden geführt werden kann. Das Galvanometer mißt die Stärke des durchgehenden Stromes. Die Stromstärke kann auch durch Messung der Potentialdifferenz an den Enden *d* und *e* eines konstanten

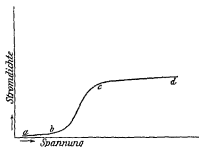


Fig. 373

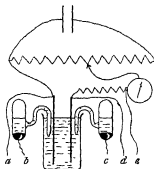


Fig. 374.

Widerstandes, oder zwischen den beiden identischen Normalelektroden (*b* und *c*) bestimmt werden (s. w. u.). Man macht die Messungen von Stromstärke und Potentialunterschieden sowohl unmittelbar nach der Einstellung der Veränderung der primären E.K., wie auch nach bestimmten Zeiten, bis Konstanz der Stromstärke eintritt. Während des ganzen Versuchs muß gut gerührt werden.

Wird nach der „Strommethode“ gearbeitet, so wird eine starke konstante (Akkumulatoren-) Batterie, etwa 10–100 Volt, durch die Zelle und einen sehr großen unpolarisierbaren variablen Widerstand geschlossen und der zeitliche Verlauf der Polarisation verfolgt. Über Verwendung von Nernstlampenwiderständen zur Konstanthaltung des Stroms bei wechselnden Spannungen siehe Bodenstein und Pohl²⁾.

¹⁾ Luggin vgl. Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 208 (1900).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 375 (1905).

Die notwendige Herstellung definierter (und eventuell bekannter) Schichtdicken kann in verschiedener Weise bewirkt werden. Wenn die Gleichförmigkeit der Rührerwirkung nicht sicher ist, kann die zylindrische Elektrode mit Pergamentpapier umwickelt werden (Thatcher). Rasches Rotieren der Elektrode selbst, entweder um ihre Längsachse oder exzentrisch (Merriam, Eucken) ist sehr wirksam. Die Grenzstromstärke ist proportional einer empirisch zu ermittelnden Potenz der Ruhrgeschwindigkeit (Brunner, Merriam). Als Elektrodenmaterial eignen sich Iridium und Platin.

Elektrochemische Präparate. Im allgemeinen handelt es sich um die Bestimmung der Abhängigkeit der Ausbeute, d. h. des Verhältnisses der verschiedenen gleichzeitig entstehenden Stoffe von den Versuchsbedingungen. Zu den Versuchsbedingungen sind zu zählen: E. K. der beiden Elektroden, Stromdichte, Elektrodenmaterial und Oberflächenbeschaffenheit, Konzentration der Lösung, Alkalität resp. Azidität, Lösungsmittel, Temperatur, Konvektion und Diffusion. Das Schema der Schaltung ist prinzipiell von der Fig. 374 nicht unterschieden. Die Theorie der elektrolytischen Darstellung chemischer Präparate ist in der Theorie der Stromspannungskurve enthalten¹⁾.

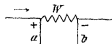


Fig. 375.

Elektrometrische Bestimmung von Stromstärke und Widerstand. Eichung von Strom- resp. Spannungsmessern und Galvanometern. Ist W (Fig. 375) ein Widerstand von bekanntem Betrage (W Ohm), durch den ein Strom von unbekannter Stärke x fließt, und ist die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes $= \pi$ Volt, so ist $x = \pi : W$ Ampère. Die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes kann durch Vergleich mit dem Normalelement nach der Kompensationsmethode bestimmt werden; die Drähte a und b führen zu den Quecksilbernäpfen 2 und 3, (Fig. 355, S. 466) wenn man X wegläßt.

Durchfließt derselbe Strom zwei Widerstände hintereinander, so verhalten sich die Potentialdifferenzen an den Enden der Widerstände, wie die Widerstände, so daß man einen Widerstand bestimmen kann, wenn der andere bekannt ist. Diese Methode der Widerstandsbestimmung eignet sich auch zur Bestimmung elektrolytischer Widerstände (Fuchs).

¹⁾ Über gebräuchliche Methoden für organische Verbindungen findet sich Näheres bei Tafel, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 199 (1900); 50, 641 (1905); W. Löb, Elektrochemie d. organ. Verbindungen (Halle 1905), ferner bei Elbs, Übungsbeispiele (Halle bei Knapp); Brand, Elektrochem. Reduktion organ. Nitrokörper. Stuttgart, F. Enke.

Die Potentialdifferenz an den Enden des (gleichförmigen) Elektrolyten mißt man durch zwei Normalelektroden N_1 und N_2 (Fig. 376), deren Zuleitungsröhren dicht hinter den Elektroden münden¹⁾:

$$W_{\text{Lösung}} = \frac{\pi_{N_1} - \pi_{N_2}}{\pi_a - \pi_b} W_{ab}$$

(In ähnlicher Weise können die Widerstandsänderungen während einer Elektrolyse verfolgt werden.) Wegen des etwaigen Auftretens von Diffusionspotentialdifferenzen (durch Konzentrationsänderungen der OH- und H-Ionen) ist es vorteilhafter, die Normalelektroden in einiger Entfernung von den Elektroden abzuzweigen (Fig. 377). Um den spezifischen Widerstand des Elektrolyten zu bestimmen, wiederholt man den Versuch, indem man in dasselbe Rohr eine Lösung von bekanntem spezifischem Widerstand bringt.

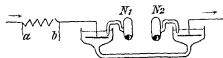


Fig. 376.

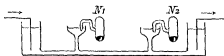


Fig. 377.

Den inneren Widerstand eines Elements, z. B. eines Normalelements kann man angenähert dadurch bestimmen, daß man das Element durch einen großen bekannten Widerstand, z. B. 10000 Ohm, schließt und die Potentialdifferenz π an den Enden dieses Widerstandes mißt. Ist π_0 die E. K. des offenen Elementes, so ist sein Widerstand

$$= 10000 \left(\frac{\pi_0}{\pi} - 1 \right) \text{ (vgl. S. 429).}$$

Genauere Werte erhält man nach der folgenden Methode (Mance). Das Element E (Fig. 378) wird mit einem passenden Widerstande w_2 und einem Stromschlüssel T (vgl. S. 406) in eine Wheatstonesche Brücke (vgl. S. 430) eingeschaltet, in die eine Diagonale kommt ein Strommesser A von nicht zu großem Widerstande w und geeigneter Empfindlichkeit. Man verändert das Verhältnis $w_3 : w_4$, bis bei Stromschluß der Ausschlag von A sich nicht mehr ändert, dann ist der gesuchte Widerstand $w_1 = w_2 \frac{w_3}{w_4}$.

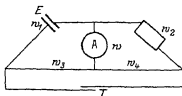


Fig. 378.

¹⁾ Vgl. etwa E. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1648 (1920). – Bezüglich des Widerstandes in den weiteren Teilen vgl. S. 445, Anm. 6.

Dieses Verfahren ergibt den Widerstand des arbeitenden Elementes. Kennt man alle anderen Teilwiderstände, so ergibt sich aus den Gesetzen der Stromverteilung (S. 431) der gesamte hier dem Element vorgelegte Entladungswiderstand, und wenn man zugleich mittels eines Voltmeters

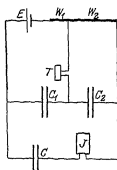


Fig. 379.

von sehr hohem Widerstande (oder einer Poggen-dorffschen Schaltung nach S. 461) die Klemmen-spannung bei E während des Stromschlusses bestimmt, so hat man die Entladungsstromstärke.

Den Widerstand des offenen Elementes bestimmt man mittels Wechselstrom¹⁾. In Fig. 379 bedeutet E das Element, $W = W_1 + W_2$ den Vergleichswiderstand, C_1 , C_2 und C drei Kondensatoren (brauchbar sind kleine Telephonkondensatoren zu 0,5 Mikrofarad), J ein Induktorium, T ein Telephon. Man verändert dann die Stelle des Abzweigpunktes zwischen w_1 und w_2 solange, bis das Telephon schweigt; dann ist der Widerstand des Elementes

$$x = \frac{C_2}{C_1} \cdot W_2 - W_1.$$

Das Verhältnis $C_2 : C_1$ ist vorher zu bestimmen; dies geschieht am einfachsten durch Messung von bekannten (induktions- und kapazitäts-freien) Widerständen an Stelle von E , etwa eines Elektrolyten (vgl. Kap. 16).

In dieser Anordnung erhält man den Widerstand des offenen Elementes, da jede Entladung durch die Kondensatoren gesperrt ist. Sie erlaubt jedoch auch den des arbeitenden Elementes zu bestimmen.

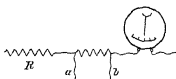


Fig. 380.

Stimmen die Widerstände des offenen und des arbeitenden Elementes nicht überein, so ergeben sich daraus Schlüsse auf die bei Stromschluß eintretenden Veränderungen, z. B. Polarisation der Elektroden (vgl. S. 494).

Die Eichung eines Strommessers (Amperemeters) oder die Kalibrierung eines mit willkürlicher Teilung versehenen Galvanometers geschieht nach der oben besprochenen Methode der Strommessung. Man schickt einen Strom durch einen

¹⁾ Nernst u. Haagn, Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 493 (1896); Haagn, Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 97 (1897). Hier nach Dolezalek u. Gahl, Elektro-techn. Zeitschr. 1900; vgl. auch Dolezalek, Der Bleiakкумуляtor. Halle, W. Knapp (1901).

Regulierwiderstand R (Fig. 380), einen bekannten Widerstand ab und das zu eichende Instrument, und bestimmt bei einer Reihe von Stromstärken die Potentialdifferenz $a-b$ und den Ausschlag des Instruments. Dieser soll dann gleich dem Quotienten der gemessenen Spannungsabfälle und des Widerstandes ab sein. Hat man einen geeichten Strommesser, so kann man umgekehrt Potentialdifferenzen messen, indem man zwischen a und b außer dem Meßinstrument (Galvanometer, Kapillarelektrometer) die zu messende Potentialdifferenz einschaltet und durch R die Stromstärke so reguliert, daß das Nullinstrument keinen Ausschlag zeigt; die Potentialdifferenz zwischen ab ist dann $W_{ab}i$, wobei i am Amperemeter direkt abgelesen wird.

Die Art der Eichung eines Spannungsmessers ist aus Fig. 381 ohne weiteres verständlich. Sind ab, bc, cd bekannte Widerstände, so vergleicht man nach dem Kompensationsverfahren den Spannungsabfall (je nach dem Meßbereich des Spannungsmessers) zwischen a und b , c oder d mit einem Normalelement, woraus sich der Gradwert des Spannungsmessers ohne weiteres ergibt.

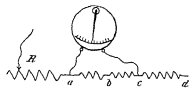


Fig. 381.

Es sei an dieser Stelle betont, daß, obgleich gesetzlich Ohm und Ampere als primäre Einheiten festgelegt sind, in praxi (z. B. in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt) alle Strommessungen in letzter Instanz auf Ohm und Volt zurückgeführt werden. Vgl. z. B. Jäger, Normalelemente I. c., Anhang.

Sechzehntes Kapitel

Leitfähigkeit der Elektrolyte

Allgemeines. Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten leiden unter der Schwierigkeit, die Polarisation an den Elektroden unschädlich zu machen. Von den dafür vorgeschlagenen Methoden ist die von F. Kohlrausch¹⁾ angegebene, auf der Anwendung von Wechselströmen beruhende, den anderen in bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung

¹⁾ Ausführliche und sehr zuverlässige Angaben in Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. (Leipzig bei Teubner), wo auch reiche Literaturangaben. Ferner in den späteren Abhandlungen von Kohlrausch u. Mitarbeitern (Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt u. Berl. Akad. Ber.).

bei ausreichender Genauigkeit so weit überlegen, daß sie für unsere Zwecke allein in Betracht kommt.

Sie beruht darauf, daß bei der Anwendung schnell wechselnder Ströme von kleinem, entgegengesetzt gleichem Betrage bei genügend großen Elektroden die Polaisation sehr vermindert, und unter leicht herzustellenden Verhältnissen praktisch auf Null gebracht werden kann. Man wendet die Wheatstonesche Brücke an, erzeugt die Wechselströme durch ein kleines Induktorium und konstatiert die Stromlosigkeit der Brücke durch ein Telephon. Das Schema der Versuchsanordnung ist umstehend gezeichnet.

Der Akkumulator *A* betreibt das Induktorium *I*, dessen Wechselströme sich bei *c* und *d* verzweigen; sie durchlaufen einerseits den Rheostaten *R* und das Stück *ad*

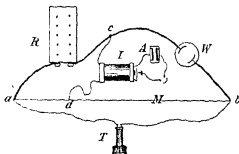


Fig. 382

des Meßdrahtes, andererseits den zu messenden Flüssigkeitswiderstand *W* und das Stück *bd* des Meßdrahtes. Zwischen *a* und *b* ist das Telephon eingeschaltet. Man stellt im Rheostaten einen Widerstand von derselben Größenanordnung ein, wie ihn die Flüssigkeit besitzt, und be-

wegt dann den Kontakt *d* so lange, bis das Telephon schweigt. Als dann geht kein Anteil der Wechselströme durch *aTb* und es verhalten sich die Widerstände $W:R$ wie $db:ad$ oder es ist $W = R \frac{bd}{ad}$.

Bei Verwendung von Platiniridiumdrähten und Platinschleifkontakten können Telephon und Induktorium vertauscht werden (S. 430), doch ist es im allgemeinen vorteilhafter, Telephon und Induktorium in den Zweigen, wie Fig. 382 zeigt, zu verwenden, da dann der Schleifkontakt sicherer funktioniert (Abwesenheit von knackenden Geräuschen).

In der Gestalt, wie die Methode von Kohlrausch im Leipziger Laboratorium verwendet wird¹⁾, besteht der Apparat aus folgenden Teilen: Induktionsapparat, Meßdraht, Telephon, Vergleichswiderstand, Gefäß für den Elektrolyten.

Der Induktionsapparat muß klein sein und nicht viele Windungen haben. Ein großer Teil der Mißerfolge, welche einzelne Physiker mit dem Verfahren von Kohlrausch hatten, liegt daran, daß sie zu

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 561 (1888).

große Induktionsapparate angewendet haben. Solche setzen eine relativ große Elektrizitätsmenge in Bewegung, so daß für jeden Stromstoß die Polarisation an den Elektroden größer wird, als nach den Voraussetzungen des Verfahrens statthaft ist. Ein Grund für die Anwendung großer Induktorien liegt bei der großen Empfindlichkeit des Telephons nicht vor, so daß in der Tat die kleinen, wohlfeilen Induktorien, wie sie zu medizinischen Zwecken fabriziert werden, die geeignetsten sind. Man muß dafür sorgen, daß die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen ausführt. Nötigenfalls setzt man eine neue Feder aus Stahlblech ein. Für hohe Töne ist das Telephon und das menschliche Ohr viel empfindlicher als für niedrigere, und ein Laut ähnlich dem Singen der Mücke gestattet weit besseres Arbeiten als tiefe oder gar schnarrnde Töne¹⁾. Die metallene verschiebbare Hülse, welche häufig zwischen der primären Spule und dem Eisenkern vorhanden ist, wird zum größten Teil hinausgeschoben, oder ganz entfernt.

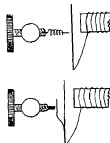


Fig. 383.

Die Brauchbarkeit des Induktoriums wird in jeder Hinsicht wesentlich erhöht, wenn man den Kontakt federnd macht, etwa in der Art, wie es in Fig. 383 angedeutet ist. Hierdurch wird, abgesehen von einer besseren Ausnutzung des Stromes, ein geräuschloser Gang erzielt. Einen noch leiseren Gang hat das sogenannte Fadeninduktorium (Nernst²⁾).

Die Unterbrechung kann auch — statt durch Federkraft — elektromagnetisch bewirkt werden, z. B. bei dem Differentialsummer³⁾ (Fig. 384). Die Stromquelle E ist dauernd über die Spule P_1 geschlossen, zieht diese den Anker A an, so schließt sich der parallele Kreis der Spule P_2 von zehnfach geringerem Widerstande; dadurch wird der Anker zurückgezogen und also der Strom in P_2 rhythmisch unterbrochen. Die Sekundärwicklung zu P_2 wirkt also als Wechselstromquelle.

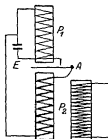


Fig. 384.

¹⁾ Betr. der Abhängigkeit der Ergebnisse von der Höhe der Frequenz vgl. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1648 (1920); sowie Taylor u. Acree u. Washburn (siehe S. 504, Anm.).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 622 (1894).

³⁾ Vgl. Pleißner, Wasser u. Abwasser 2, 249 (1910). — Fabrikant Bosse u. Co. in Berlin

Der Öffnungsfunke verdirbt auf die Dauer den Kontakt. Durch Parallelschalten eines Kondensators, am einfachsten eines elektrolytischen, kann die Lebensdauer vergrößert werden. Der elektrolytische Kondensator besteht aus zwei Aluminiumblechen, die in eine Sulfatlösung oder Seifenwasser tauchen. Bei höherer Primärspannung werden mehrere derartige Zellen hintereinandergeschaltet (eine Zelle auf fünf Volt Primärspannung). Fig. 385 zeigt die Schaltung, worin K der Kondensator ist.

Zum Betriebe eines Induktoriums genügt ein Akkumulator (eventuell mit Vorschaltwiderstand) für lange Zeit, doch bedarf das Induktorium, wenn es dauernd in Ordnung sein soll, einer sorgfältigen Behandlung; u. a. soll der Strom nur während der

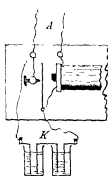


Fig. 385.

Messung durchgehen, ferner muß das Einregulieren des Ganges durch vorsichtiges Ein- und Ausschrauben der Kontaktschraube geschehen. Diese soll nicht zu locker laufen.

An Stelle des hier beschriebenen Induktoriums sind neuerdings auch andere Wechselstromquellen mit Erfolg angewendet worden, die in mancher Hinsicht Vorteile bieten, jedoch zum Teil allgemeiner Anwendung nicht fähig sind. Diese Vorteile liegen besonders in Vermeidung des Primärgeräusches, sicherem Ansprechen und konstanter, sowie einstellbarer Frequenz von Sinusform.

Dahin gehören die Hochfrequenzmaschine von Dolzalek-Franke¹⁾ und die unter dem Namen Vreeland-Oscillator²⁾ in Amerika gebräuchliche. Beide Instrumente sind leider im Betrieb etwas umständlich, hauptsächlich aber kommen sie wegen ihres Preises praktisch nur ausnahmsweise in Betracht.

Genaue Einhaltung von Sinusschwingungen erhält man nach Benedicks³⁾ mittels der elektromagnetisch betriebenen Stimmgabel.

Scheminzky⁴⁾ hat folgende Schaltung angegeben (Fig. 386). Die Gleichstromnetzspannung wird über einen Kondensator K_2 und ver-

¹⁾ Washburn u. Bell, Journ. Am. Chem. Soc. 35, 177 (1913); Taylor u. Acree, ebenda 38, 2396 (1916); Wilke, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 119, 365 (1921). Fabrikant. Siemens u. Halske.

²⁾ Taylor u. Acree l. c.; Washburn, ebenda, S. 2431. Fabrikant: Western Electr. Co.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 70, 14 (1909).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 109, 435 (1924).

tauschbare hohe Widerstände W_2 geschlossen; parallel K_2 geht die Leitung weiter über eine Glühlampe G , die als Funkenstrecke dient, und die Primärwicklung eines Transformators, dessen sekundäre Wicklung mit dem Brückensystem verbunden ist. Schwankungen der Stromquelle werden durch den Widerstand W_1 und den Kondensator K_1 gedämpft. Ist K_2 hinreichend aufgeladen, so erfolgt Stromdurchgang in G , die rhythmische Folge der Entladungen erzeugt im Transformator Wechselstrom.

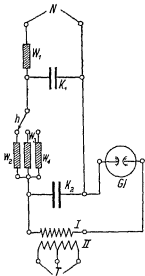


Fig. 386.

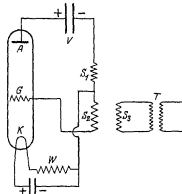


Fig. 387.

Die folgende Anordnung ist im Leipziger Institut erprobt worden.

Die Kathode K einer kleinen Oxydkathodenröhre¹⁾ wird mittels des kleinen variablen Widerstandes W (etwa 50 Ohm) an eine 4-Volt-Gleichstromquelle angeschlossen. Eine zwischen etwa 100 und 10 Volt stetig oder sprunghaft variable Gleichstromquelle V — also Stadtnetz oder Anodenbatterie, vgl. S. 404 — speist die Anode A und das Gitter G . Gemäß Fig. 387 sind dabei zwei Spulen S_1 und S_2 eingeschaltet. Mit S_2 ist die dritte Spule S_3 zu einem Transformator²⁾ gekoppelt und durch die Primärwicklung des kleinen Transformators T vom Übersetzungsverhältnis 1 : 3,5 zu einem Kreise geschlossen. Die Sekundärwicklung von T wird als Stromquelle an die Brücke gelegt³⁾. Als Telefon wird

¹⁾ Telefunken R 83. Näheres über Röhren siehe unten S. 541.

²⁾ Geeignet ist der aus vier gleichen Spulen von je 20 Ohm bestehende Ringtransformator der Reichspost. Die vierte Spule bleibt unbenutzt, die drei anderen dienen als S_1, S_2, S_3 .

³⁾ Für wertvolle Hilfe bei der Ausarbeitung dieser Anordnung habe ich meinem Kollegen Herrn A. Kuhn und den Herren Ilberg und Mittelstädt vom Physikalischen Institut zu danken. (C. D.)

das gewöhnliche Modell kleinen Widerstandes benutzt. Der Brückendraht muß mindestens 10 Ohm haben, am besten mehr.

Steht im Stadtnetz Wechselstrom zur Verfügung, so kann man eine von Scheminzky¹⁾ vorgeschlagene Anordnung benutzen.

Über den Meßdraht ist S. 432 das Erforderliche gesagt. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind als die Einstellungsfehler, reicht man mit einem 100 cm langen Draht aus (von dem nur 60 cm ausgespannt zu sein brauchen; S. 434). Wenn die Versuchsumstände eine Vergrößerung der Ablesegenauigkeit verlangen, wird die Kohlrauschsche Walze oder der durch bekannte Zusatzwiderstände verlängerte Meßdraht verwendet. Durch den S. 435 erwähnten Nebenschluß wird die Einstellung nicht geändert, wohl aber kann unter Umständen die Empfindlichkeit des Telephons verringert werden.

Das Telephon. Das gewöhnliche Bellsche Hörtelephon genügt den Anforderungen meist in ausreichendem Maße. Der Widerstand der Telephonwicklung soll nicht groß sein (etwa 10 bis 30 Ohm). Man nimmt daher Telephone, wie sie für Hausleitung und nicht für Fernleitung verwendet werden. Manche Telephone sind unsymmetrisch, wodurch eine verschiedene Einstellung verursacht wird, je nach der Richtung, in welcher das Telephon mit den Klemmen der Wheatstoneschen Kombination verbunden ist. Besonders bei größeren Widerständen macht sich dieser Übelstand bemerkbar, man kann ihn wesentlich verringern, wenn man parallel zum Telephon einen Widerstand von einigen Tausend Ohm einschaltet (z. B. einen Platinstrich auf Glas nach S. 444). Auch Verbinden der einen Klemme des Telephons mit der Gasleitung kann helfen. Man prüft jedes Telephon auf seine Symmetrie und nimmt nötigenfalls das Mittel aus beiden Einstellungen²⁾.

Eine gewisse Schwierigkeit der Methode liegt für den Ungeübten darin, daß das vom Induktionsapparat ausgehende Geräusch die Erkennung des Tonminimums im Telephon erschwert. Man kann den störenden Lärm durch Überdecken oder Einhüllen des Induktoriums oder durch Aufstellen auf Gummischläuche nur unvollkommen ausschließen, und die Aufstellung des Induktoriums in einem entfernten Raume bringt wieder andere Unbequemlichkeiten mit sich. Am zweck-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 104, 351 (1923).

²⁾ Neuere Studien über Empfindlichkeit der Leitfähigkeitstelephone bei Hausrath u. Krüger, Helios 15, Nr. 49 (1909); Washburn u. Parker, Zeit-Am. Chem. Soc. 39, 235 (1917); Taylor u. Acree, ebenda 38, 2396, 196; Hall u. Adams, ebenda 41, 1515 (1919).

mäßigsten erweist es sich, das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kugelchen oder ein mit Gummischlauch überzogenes Glasstäbchen von passender Größe, das „Antiphon“, zu verstopfen; man kann dann bei ganz erheblichem äußeren Lärm noch recht gute Messungen machen, wenn man gelernt hat, das Telephon mit gutem Schluß an das Ohr zu drücken. Verstopfen des unbeschäftigten Ohres mit Watte hilft nicht viel. Man lernt allmählich zwischen dem Tone des Induktoriums und dem des Telephons zu unterscheiden.

Das Telephon muß so weit (etwa ein Meter) von dem Induktorium entfernt sein, daß es direkt nicht beeinflusst wird. Man überzeugt sich mittels des unverbundenen Telephons, ob diese Bedingung erfüllt ist.

Als Vergleichswiderstand dient ein gewöhnlicher Widerstandskasten. Will man sich auf das Notwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100 und 1000 Ohm oder noch besser der von Kohlrausch vorgeschlagene Satz: 10, 20, 70, 200, 700, 2000, 7000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 10000 oder 20000 Ohm wesentliche Vorteile. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, daß die Fehler weniger als 0,001 betragen und für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden können. Über Kalibrieren siehe S. 436ff.

Aufgespulte Drahtwiderstände, wie sie fast ausschließlich verwendet werden, gestatten keine guten Messungen mehr, wenn ihr Betrag 1000 Ohm überschreitet, indem das Minimum im Telephon undeutlich wird. Die Ursache davon ist meist in der Selbstinduktion gesucht worden, doch wird diese bei der Anfertigung dadurch möglichst eingeschränkt, daß die Widerstände „bifilar“ gewickelt werden, derart, daß der Draht von der Mitte aus zweifädig aufgespult wird, wodurch überall entgegengesetzt gerichtete Ströme nebeneinander liegen, die sich in ihrer Fernwirkung nahezu aufheben. Chaperon¹⁾ hat nach dem Vorgange von F. Kohlrausch darauf hingewiesen, daß die elektrostatische Kapazität der Widerstandsspulen viel eher störend ist, als ihre Selbstinduktion. Dadurch, daß er die Widerstände einfädig, aber so spulte, daß in jeder folgenden Lage der Sinn der Wicklung umgekehrt wurde, erhielt er Widerstände, welche bis zu 100000 Ohm gute Minima gaben.

Auch die S. 444 beschriebenen Feußnerschen Widerstände (Manganin- oder Konstantanband auf Glimmerscheiben), scheinen geringe elektrostatische Kapazität neben Freiheit von Selbstinduktion zu besitzen. Über die Kompensation der Kapazität durch einen Kondensator s. w. u.

¹⁾ C. R. 108, 799 (1889)

Die Güte des Minimums hängt in erster Linie von dem zu messenden Widerstand der Flüssigkeit und der Oberfläche der Elektroden ab. Das Minimum ist um so schärfer, je größer der Widerstand (bis zu einer gewissen Grenze) und je größer die Elektrodenfläche ist. Um auch bei mittleren Widerständen gute Minima zu erhalten, überzieht man die Elektroden elektrolytisch mit Platinschwarz.

Das Platinieren der Elektroden geschieht elektrolytisch, indem eine Platinlösung zwischen den beiden Elektroden zersetzt wird. Die Platinierungsflüssigkeit besteht nach Lummer und Kurlbaum aus 3 g „Platinchlorid“ (Platinchlorwasserstoffsäure), 0,02–0,03 g Bleiacetat auf 100 g Wasser. Man verwendet zwei Akkumulatoren hintereinander (4 Volt) und reguliert die Stromstärke so, daß eine mäßige Gasentwicklung eintritt. Der Strom wird zeitweise kommutiert, so daß jede der Elektroden abwechselnd als Kathode und Anode dient. Die Gesamtdauer bei erstmaligem Platinieren beträgt etwa 10–15 Minuten; beim Nachplatinieren bereits mit Platinschwarz bedeckter Elektroden genügen meist 1–2 Minuten. Die Elektroden müssen vor dem Platinieren gut gereinigt werden; am besten verwendet man hierfür konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Elektroden wie die zum Arrheniusschen Gefäß (s. w. u.) müssen in schräger Lage platinieren werden, damit die Gase entweichen können, da anderenfalls die obere Elektrode unregelmäßig mit Platinschwarz bedeckt wird.

Derart platinierter Elektroden von $n \text{ cm}^2$ geben gute Minima bei Widerständen von $\frac{75}{n}$ Ohm aufwärts, noch brauchbare von etwa $\frac{15}{n}$ Ohm aufwärts¹⁾. Für Elektroden, die ohne Bleiacetatzusatz platinieren werden, sind die entsprechenden Zahlen $\frac{400}{n}$ resp. $\frac{80}{n}$ Ohm, für glatte Platinelektroden $\frac{2500}{n}$ Ohm und $\frac{500}{n}$ Ohm.

Reste der Platinierungsflüssigkeit haften sehr fest an den Elektroden. Man bringt deshalb die Elektroden in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure und schickt einen Strom durch, wobei beide Elektroden verbunden die Kathode bilden, während eine dritte Platinelektrode Anode ist. Die Reste der Platinierungsflüssigkeit, sowie das adsorbierte Chlor werden hierbei reduziert, und die entstehende Salzsäure läßt sich relativ

¹⁾ Noch besser sind Elektroden, die elektrolytisch mit Palladiumschwarz bedeckt sind ($\frac{25}{n}$ Ohm resp. $\frac{5}{n}$ Ohm), doch ist zu beachten, daß Palladium von stark oxydierenden Flüssigkeiten angegriffen wird. Besser hält sich Iridium, vgl. Westhaver, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 65 (1905).

leicht wegwaschen. Das Wegwaschen geschieht zunächst in häufig gewechseltem lauwarmen Wasser. Das letzte Auswaschen geschieht mit Leitfähigkeitswasser (s. w. u.) im Leitfähigkeitsgefäß selbst und wird solange fortgesetzt, bis die Leitfähigkeit nach Erneuern des Wassers innerhalb fünf Minuten nicht wesentlich zunimmt und bis zwei aufeinander folgende Portionen Wasser die gleiche Leitfähigkeit haben. Wenn platinisierte Elektroden längere Zeit in der Luft gelegen haben, benetzen sie sich manchmal schlecht; eine Spur Alkohol, erneutes kurzes Platinieren, oder elektrisches Entwickeln von Wasserstoff an der Elektrode hilft dem Übelstande ab.

Platinisierte Elektroden haben den Übelstand, daß sie Säuren und Alkalien adsorbieren, was besonders bei sehr verdünnten Lösungen störend sein kann; in derartigen Fällen können blanke Elektroden vorzuziehen sein. Bei Verdünnungsserien ist es deshalb (wie auch aus anderen Gründen, s. u.) empfehlenswert, mit der höchsten Verdünnung zu beginnen und die Elektroden in dieser Lösung vorzubaden. Jedenfalls wird man das Flüssigkeitsvolum relativ zur Elektrodenfläche möglichst groß wählen, sowie durch wiederholtes Erneuern der Flüssigkeit für konstante Zusammensetzung sorgen. Vgl. z. B. Kohlrausch¹⁾, Schaller²⁾.

Das Widerstandsgefäß besteht in den weitaus meisten Fällen aus Glas und ist mit Platinelektroden versehen, doch können gelegentlich auch Platingefäße³⁾ und anderes Elektrodenmaterial⁴⁾ erforderlich sein.

Die Gestalt und Größe des Gefäßes und der Elektroden richtet sich wesentlich nach dem zu messenden Widerstande. Elektrolytische Widerstände unter 10 Ohm und über 50000 Ohm lassen sich nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln messen⁵⁾.

In den meisten Fällen kommen verdünnte Lösungen von großem Widerstande in Betracht; für solche hat sich am besten eine Form bewährt, welche im wesentlichen von Arrhenius angegeben und im Leipziger Laboratorium mit einigen Abänderungen versehen worden ist.

¹⁾ Wied. Ann. 26, 161 (1885).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 503 (1898).

³⁾ Schaller l. c., H. W. Foote, ebenda 33, 748 (1900).

⁴⁾ Calvert, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 528 (1901); Noyes u. Coollidge, ebenda 46, 323 (1903).

⁵⁾ Eingehende Studien über Form und Konstruktion der Gefäße für verschiedene Zwecke, besonders Präzisionsmessungen, bei Washburn, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2431 (1910), Taylor u. Acree, ebenda, S. 2425; Washburn u. Weiland, ebenda 40, 105 u. folg. (1918); Kraus u. Parker, ebenda 44, 2422 (1922); Schlesinger u. Reed, ebenda 41, 1727 (1919); Morgan u. Lammert, ebenda 45, 1692 (1923).

Zwei kreisförmige Elektroden (Fig. 388) von etwa 2 cm Durchmesser aus etwas starkem Platinblech werden mit kurzen Ansätzen aus starkem Platindraht durch Vernieten und Verlöten mit Gold verbunden;

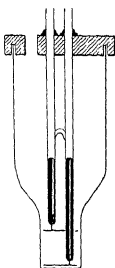


Fig. 388.

an die Ansätze werden Glasröhren derart durch Schmelzglas befestigt, daß der größte Teil der Ansätze sich im Inneren der Röhren befindet. Die obere Elektrode ist an passender Stelle mit einem Loch versehen, durch welches die eine Glasröhre geführt wird. Beide Elektroden werden in etwa 1 cm Entfernung einander parallel gestellt und in dieser Lage durch Festkitten in einem Deckel aus Hartgummi erhalten. Die zu untersuchende Flüssigkeit kommt in einen ziemlich dünnwandigen Glaszylinder mit flachem Boden, dessen Querschnitt von den Elektroden soweit ausgefüllt ist, als ohne Zwang möglich ist; die feste Lage des Elektrodenteils ist durch eine in den Deckel eingedrehte Rille gesichert. Die Leitung von den Elektroden wird durch starke, amalgamierte Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt werden, und deren Verbindung mit den Platindrähten durch einen Tropfen Quecksilber gesichert ist. Hat man viele Bestimmungen innerhalb derselben Widerstandsgrenzen zu machen, so ist es häufig gut, die gegenseitige Lage der Elektroden durch einen Glassteg zwischen den Röhren (vgl. die

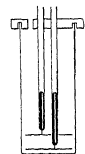


Fig. 389

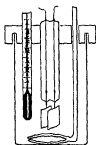


Fig. 390.



Fig. 391.

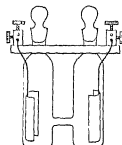


Fig. 392.

Fig. 388), eventuell durch Glasstege aus Einschmelzglas oder besser aus Jenaer Normalglas zwischen den Elektroden zu sichern.

Für besser und schlechter leitende Flüssigkeiten müssen Gefäße von anderer Gestalt verwendet werden.

Fig. 388 bis 390 dienen für schlechtleitende, Fig. 391 bis 394 für gut leitende Flüssigkeiten. Die Form (Fig. 389) ist die ursprünglich von Arrhenius angegebene, die übrigen stammen zumeist von Kohlrausch.

Für Messungen bei hohen Temperaturen, insbesondere an geschmolzenen Salzen, dienen Gefäße aus Porzellan (vgl. K. Arndt¹⁾, Hartglas oder Quarz (R. Lorenz²⁾). Wegen der Größe der Leitfähigkeit müssen solche Gefäße eng und die Elektrodendistanz groß sein.

Um mit einem und demselben Gefäß sehr verschiedene Flüssigkeiten messen zu können, ist es häufig bequem, die Elektrode meßbar verschieben zu können. Ein derartiges Gefäß (nach Kohlrausch) ist in Fig. 395 angegeben, ein anderes, nach Magnus³⁾, in Fig. 396.

Dieses Gefäß hat auswechselbare Röhren und ist mit Rührer und Thermometer versehen (die in der Figur weggelassen sind).

Bei allen Gefäßen, bei denen die Elektroden nicht fest mit dem Gefäß verbunden sind, sondern am Deckel sitzen, muß bei den Messungen darauf geachtet werden daß die gegenseitige Lage von Elektroden und Gefäß bei allen Messungen unveränderlich bleibt; man versieht deshalb Deckel und Gefäß mit Marken, die zur Auffindung der ursprünglichen Stellung dienen. Auch die Höhe der Flüssigkeitsfüllung muß bei allen vergleichbaren Messungen angenähert dieselbe bleiben. Von dem etwaigen Einfluß dieser Fehlerquellen überzeugt man sich durch einen Versuch.

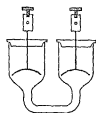


Fig. 394.

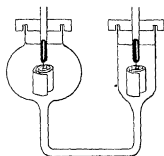


Fig. 393

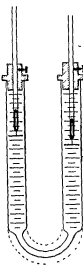


Fig. 395

Für viele Zwecke sind Tauch- und Pipettenelektroden (Fig. 396 und 397) sehr bequem. Erstere werden direkt an die zu messende

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 337 (1906); 14, 602 (1908).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 17 (1907). Vgl. ferner Goodwin u. Masley, Phys. Rev. 25, 409 (1907); 26, 28 (1908); Goodwin u. Kalmus, ebenda 27, 322 (1908); H. W. Aten, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 1 (1911).

³⁾ Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 8, 1 (1906).

Lösung getaucht, letztere dienen speziell zum Messen luftempfindlicher oder flüchtiger Lösungen, z. B. auch von wässrigen Lösungen bei 100°.

Auf die Auswahl des Glases für das Widerstandsgefäß hat man einige Sorgfalt zu verwenden, da die Löslichkeit schlechter Gläser bei der großen Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmethode erhebliche Fehler verursachen kann¹⁾. Jenaer Geräteglas ist hierzu am besten geeignet. Noch erhöht wird die Widerstandsfähigkeit durch Behandeln mit Wasserdampf.

Auf einen Kolben, in welchem Wasser siedet, ist zunächst ein Trichter gesetzt, in dessen Hals mittels Kork eine Glasröhre befestigt ist (Fig. 399). Auf diese kommen mit der Öffnung nach unten die zu behandelnden Flaschen und Gläser; das verdichtete Wasser fließt in den Trichter; hat sich zu viel dort angesammelt, so läßt man es durch Luftnen des Stopfens in die Flasche laufen (Abegg). Eine Behandlung von 10–15 Minuten pflegt ausreichend zu sein; alsdann saugt man sofort die Gläser durch einen Luftstrom trocken. Die Verbesserung, welche die Gläser hierbei erfahren, ist sehr auffällig.

Die Leitfähigkeitsgefäße werden mittels Halter in einen Thermostaten getaucht. Bei größeren Messungsreihen wird ein selbstregulierender Thermostat verwendet, bei kürzeren Versuchen kann man genügende Konstanz durch zeitweiliges Unterschieben eines Heizflämmchens unter einen größeren Topf mit Wasser, resp. durch Zugießen von kälterem Wasser erzielen. Da die Leitfähigkeit pro Grad Celsius um rund 2% zunimmt, so muß bei einigermaßen genauen Messungen die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit auf 0,05° definiert sein. Bei größeren Leitfähigkeitsgefäßen wird die Thermometerkugel zweckmäßig direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt (Fig. 399).

Fig. 397, z. B. des Leitfähigkeitsgefäßes (Fig. 388) im Halter. Es wird durch den Gummiring in der

Öffnung des Halters gehalten. Die Zuleitungsdrähte (von denen nur einer in der Figur sichtbar ist) führen nicht direkt zu den Elektroden,

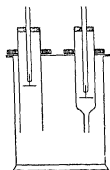


Fig. 396.



Fig. 397, z. B. des Leitfähigkeitsgefäßes (Fig. 388) im

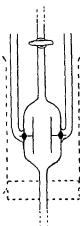


Fig. 398.

¹⁾ Kohlrausch, Wied. Ann. 44, 577 (1891).

da dann Zerrungen und Verschiebungen der Elektroden unvermeidlich wären, sondern zunächst zu Quecksilbernäpfen, zu denen andererseits dicke, an beiden Enden gut amalgamierte Kupferdrähte von den Elektroden führen. Diese Kupferdrähte werden zweckmäßig mit Siegellack derart in die Röhren fest gekittet, daß ihre freien Enden beim Einsetzen des Deckels mit den Elektroden direkt in die Quecksilbernäpfe treffen.

Die Anordnung der Apparate ist in dem Schema (Fig. 382, S. 502) dargestellt. Die Verbindungen der Apparate zwischen *a*, *b* und *c* müssen aus recht starkem Kupferdraht¹⁾ gemacht sein.

Die Ausführung der Messungen geht, wenn die Flüssigkeiten vorbereitet sind, sehr schnell vor sich. Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man diese am einfachsten in dem Widerstandsgefäß selbst her, indem man mit Pipetten genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung entfernt und durch Wasser, welches im Thermostat auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt (s. w. u.). Soll dagegen eine Anzahl vorhandener Flüssigkeiten untersucht werden, so stellt man die Gefäße, in denen sie aufbewahrt werden, rechtzeitig vorher in den Thermostaten, um nicht mit der Temperaturnausgleichung Zeit zu verlieren.

Das Telefon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man durch Hin- und Herschieben des Kontaktes sehr leicht zwei nahe (0,5–2 mm) liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten, die man nach Muskelgefühl einstellt, ist der gesuchte Ort, der sich nach einiger Übung leicht auf 0,2–0,3 mm bestimmen läßt, besonders wenn man die Einstellung einige Male wiederholt, am besten ohne hierbei auf den Kontakt zu sehen. Man bestimmt ferner denselben Widerstand mit verschiedenen Rheo-

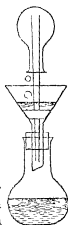


Fig. 390.

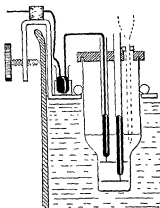


Fig. 400.

¹⁾ Widerstand bei 1 mm Durchmesser etwa 0,02 Ohm pro Meter.

statenstöpselungen, wobei etwaige grobe Fehler sofort zutage treten, und wodurch ferner ein Bild von der Fehlergröße gewonnen wird. Der von der Einstellung hehrührende Fehler hat auf das Resultat einen um so geringeren Einfluß, je weniger die beiden Drahtlängen rechts und links vom Kontakt verschieden sind, und zwar entspricht in der Mitte der Meßbrücke die Änderung der Einstellung um 1 mm einer Änderung der zugehörigen Leitfähigkeit um 0,4 %; die oben angegebene Grenze gestattet somit eine Bestimmung der Leitfähigkeit auf 0,1 %, eine für die vorliegenden Zwecke völlig ausreichende Genauigkeit. Andererseits wird das Minimum im allgemeinen um so schärfer, je näher man zu den Enden des Meßdrahtes kommt. Man wird deshalb im allgemeinen so viel Widerstand im Rheostaten einstöpseln, daß die Nullstellung etwa zwischen 300 und 700 mm des Meßdrahtes liegt.

Grobe Fehler: starke Polarisierung der Zelle, elektrostatische Kapazität bei großen Widerständen, schlechte Benetzung der Elektroden, zeigen sich von selbst durch ein sehr stark verwaschenes Minimum an. Häufig hilft erneutes Platinieren (vgl. auch S. 508), andernfalls muß man parallel zum Widerstandsgefäß oder zum Rheostaten einen Kondensator schalten (Kohlrausch). Den Kondensator von variabler Kapazität kann man sich durch zwei mit paraffiniertem Papier beklebte Metallplatten improvisieren, die nach Bedarf mehr oder weniger übereinander geschoben werden. Zu welchem Zweige der Kondensator parallel geschaltet werden muß, erkennt man (durch Probieren) an der Verbesserung oder Verschlechterung des Minimums. Bequemer im Gebrauch ist ein Stöpselkondensator. Vgl. Kohlrausch¹⁾, auch Nernst²⁾.

Wenn der Widerstand im Laufe der eigentlichen Messung abnimmt, so ruht dies meist von einer Erwärmung des Elektrolyten durch den Strom her³⁾. Man schließt in solchen Fällen den Strom unmittelbar vor der eigentlichen Messung und führt diese möglichst rasch aus. Man kann auch die vom Induktorium kommenden Wechselströme durch Einschalten eines großen Widerstandes abschwächen. Gunstiger wirkt häufig das Abschwächen des Stromes durch Verbinden der Pole des Induktoriums durch einen Widerstand.

Die Genauigkeit, mit der spezifische und molare (s. w. u.) Leitfähigkeiten von Lösungen mittlerer Konzentration in reziproken Ohm bestimmt werden können, ist bei durchschnittlich sorgfältigem Arbeiten

¹⁾ Wied. Ann. **56**, 177 (1895).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 642 (1895).

³⁾ Eine zeitliche Änderung kann natürlich stets durch Zersetzung verursacht sein.

auf etwa $\pm 0,5\%$ zu schätzen, doch können Fehler bis 1% leicht entstehen. Die Temperatur muß mithin auf etwa $0,05^\circ$, die Zusammensetzung der Lösung und der Eichflüssigkeit (s. w. u.) bis auf $1-2\%$ definiert sein.

In sich vergleichbare relative Messungen können leicht mit einer etwa doppelt so großen Genauigkeit ausgeführt werden. Noch genauere Messungen verlangen eine ganz außerordentliche Steigerung der Sorgfalt, zumal bei verdünnten Lösungen.

Die Hauptschwierigkeit genauer Messung liegt nicht in der elektrischen Methode, sondern in der Konzentrationsbestimmung und Reinheit der Lösung. (Vgl. unten S. 533.)

Sehr verdünnte Lösungen und sehr große Widerstände verlangen eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen. Außer den bereits erwähnten Umständen (zeitliche Veränderung, Empfindlichkeit der Anzeige usw.) kommen besonders in Betracht die Polarisierung der Elektroden, die Reinheit der Lösungen bzw. der Lösungsmittel¹⁾, die Adsorption²⁾ an der Gefäßwand oder den Elektroden.

Messungen bei hohen Temperaturen oder unter Druck lassen sich nach denselben Prinzipien anstellen, es muß natürlich die Meßzelle in einen Schutzraum (Bombe; vgl. S. 240) eingebaut werden³⁾.

Messungen mit Gleichstrom. Man kann entweder mit Wechselstrom arbeiten und statt des Telefons ein Gleichstrominstrument verwenden, wobei diesem ein Ventil vorgeschaltet ist, welches eine Phase ausschaltet⁴⁾ oder nach S. 499 den Spannungsabfall in einem abgegrenzten Stück des Elektrolyten messen⁵⁾. Beide Methoden sind dem Kohlrauschverfahren nicht gleichwertig und nur anzuwenden, wenn besondere Gründe vorliegen.

¹⁾ Vgl. Kohlrausch u. Mitarbeiter, Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt, und die S. 506 und 509 zitierten Untersuchungen von Washburn, Acree, Kraus u. a.

²⁾ Weiland, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 131 (1918); Parker, ebenda **45**, 1366 (1923).

³⁾ Vgl. z. B. Noyes u. Coolidge, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 373 (1903); F. M. Jäger, Ausführung exakter physikochem. Messungen bei hohen Temperaturen (1913) Groningen, J. B. Wolters. — Walden u. Ulrich, Zeitschr. f. physik. Chem. **106**, 49 (1922).

⁴⁾ Morgan u. Hildburgh, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 304 (1907); Wolcott, Ann. d. Physik (4) **12**, 653 (1898); Pfleiderer, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 925 (1913); Frowein, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **110**, 116 (1920); Thiesen, Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 473 (1924).

⁵⁾ Newbery, Journ. Chem. Soc. **113**, 701 (1918); Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 1648 (1920).

Als Ventile kommen elektrolytische Ventile¹⁾ oder Senderohren (vgl. S. 541 ff.) in Betracht.

Bestimmung der molaren Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird als molare Leitfähigkeit ausgedrückt. Es ist dies die Leitfähigkeit, welche ein Mol des Elektrolyten hat, wenn man diese Menge zwischen zwei um 1 cm entfernte Elektroden bringt. Bei Lösungen ist die Menge der Lösung zu nehmen, in welcher ein Mol des Elektrolyten aufgelöst ist. Ist also κ die spezifische Leitfähigkeit, d. h. der reziproke Widerstand eines Prismas von 1 cm Länge zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen von 1 cm², so ist die molare Leitfähigkeit μ gleich $\kappa \varphi$ resp. $1000 \kappa v$, wo φ das in Kubikzentimetern resp. v das in Litern ausgedrückte Volum von einem Mol des Elektrolyten oder sein Molarvolum ist.

In einem Gefäß, wie sie zur Bestimmung der Leitfähigkeit benutzt werden, ist nun zwischen den Elektroden ein anderes Volum der Flüssigkeit vorhanden, und die in einem solchen Gefäß gemessene Leitfähigkeit steht zu der spezifischen in einem bestimmten, nur von der Gestalt und Größe des Gefäßes und der Elektroden abhängigen Verhältnis. Man nennt den Zahlenfaktor C , welcher die beobachtete Leitfähigkeit auf die wahre reduziert, nach Kohlrausch die Widerstandskapazität des Gefäßes.

Experimentell wird C am einfachsten mittels einer Flüssigkeit von bekannter spezifischer Leitfähigkeit ermittelt. Werden nämlich zwei verschiedene Flüssigkeiten von den spezifischen Leitfähigkeiten κ_1 und κ_2 in demselben Gefäß gemessen, so verhalten sich die gemessenen Widerstände umgekehrt wie die spezifischen Leitfähigkeiten $\frac{W_1}{W_2} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1}$, oder $W_1 \kappa_1 = W_2 \kappa_2 = C$. Hat man den Widerstand W_2 , den eine Flüssigkeit von bekanntem κ_2 in dem Gefäß gibt, bestimmt, so kennt man das Produkt und kann die unbekannte spezifische Leitfähigkeit κ_1 aus dem gemessenen Widerstande W_1 nach der Gleichung $\kappa_1 = \frac{1}{W_1} (W_2 \kappa_2)$ berechnen. Das Produkt $W_2 \kappa_2$ ist der bei allen Messungen wiederkehrende Faktor: die Widerstandskapazität C des Gefäßes. Man kann diese Größe mithin als den Widerstand auffassen, den eine Flüssigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit Eins darin geben würde, oder auch als diejenige spezifische Leitfähigkeit, welche eine Flüssigkeit haben muß, um in diesem Gefäß den Widerstand von 1 Ohm zu haben.

Als Eichflüssigkeiten dienen Lösungen, die sich leicht genügend genau darstellen lassen und deren spezifische Leitfähigkeit genügend

¹⁾ Vgl. S. 412.

bekannt ist. Am geeignetsten sind Lösungen von Chlorkalium. Enthält eine Lösung bei 18° 74,60 g KCl (also 74,57 g in Luft mit Messinggewichten gewogen) in v Litern, so ist ihre spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm pro Zentimeterprisma¹⁾:

	$v = 1$	10	50	100
$t = 0^{\circ}$	$\kappa = 0,0654$	0,00716	0,001522	0,000776
10°	0,0832	0,00934	0,001996	0,001019
18°	0,0983	0,01120	0,002399	0,001224
25°	0,1118	0,01289	0,002768	0,001412

Als Chlorkalium kann das käufliche „chemisch-reine“ Handelspräparat in den meisten Fällen verwendet werden. Zur Sicherheit kann es durch partielles Füllen mit Alkohol aus der wässrigen Lösung gereinigt werden. In jedem Falle wird es vor dem Abwägen durch gelindes Glühen von Feuchtigkeit befreit. Die Messung wird mehrfach mit erneuerten Portionen ausgeführt.

Die Widerstandskapazität eines aus Glas und Platin bestehenden Gefäßes nimmt für eine Temperaturerhöhung von 100° um nur 1°/100 ab und kann daher als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. Viel gefährlicher sind Änderungen der gegenseitigen Lage der Elektroden durch zufälliges Anstoßen usw., wodurch Änderungen von mehreren Prozenten entstehen können. Die Widerstandskapazität eines Gefäßes muß daher unbedingt von Zeit zu Zeit von neuem bestimmt werden. Die Flüssigkeitsmengen sowie die Orientierung beweglicher Elektroden zum Gefäß müssen bei allen Messungen die gleichen sein wie bei der Kapazitätsbestimmung (vgl. S. 512).

Es ist zu beachten, daß die Einheit, in der man die spezifische resp. molare Leitfähigkeit bestimmt, unabhängig ist von der Einheit, nach welcher der Rheostat geteilt ist, vorausgesetzt, daß man die Messungen und die Bestimmungen der Widerstandskapazität mit demselben Widerstandssatz ausführt. Die Einheit, in welcher die Messungsergebnisse ausgedrückt werden, hängt ausschließlich von dem Zahlenwert ab, welchen man für die sepz. Leitfähigkeit der Eichflüssigkeit annimmt.

Wird bei der Anordnung (Fig. 382) die (korrigierte) Drahtlänge ad mit a , bd mit b bezeichnet, so ist der Widerstand des gefüllten Gefäßes,

¹⁾ Bei sehr genauen Messungen muß zu den Zahlen für $\frac{1}{v_{100}}n$ und $\frac{1}{100}n$ KCl noch die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers addiert werden. – Die Zahlen 74,60 bzw. 74,57 bedeuten das von Kohlrausch benutzte alte Molar-gewicht von KCl, während das neue um 0,02 kleiner ist; dieser Umstand hat aber keinen Einfluß auf die Tabelle.

wenn R der im Rheostaten eingeschaltete Widerstand ist, $W = R \frac{b}{a}$, die spezifische Leitfähigkeit somit

$$\kappa = \frac{C}{W} = C \frac{a}{b \cdot R}$$

und die molare $\mu = \varphi \cdot \kappa = \frac{\varphi \cdot C \cdot a}{R \cdot b}$.

Die Berechnung von κ und μ wird, wie ersichtlich, sehr vereinfacht, wenn R ein ganzzahliges Multiplum von C ist.

Neben der molaren, auf das Grammformelgewicht bezogenen Leitfähigkeit wird vielfach die äquivalente λ benutzt. Sie ergibt sich aus der molaren durch Division mit der Valenz, welche bei Säuren gleich der Basizität, bei Basen gleich der Azidität, bei Salzen gleich der höchsten Zahl der in den Formeln vorkommenden sauren oder basischen Valenzen ist. So ist die äquivalente Leitfähigkeit von Natriumnitrat NaNO_3 gleich der molaren, von Chlorbaryum, BaCl_2 , gleich der Hälfte der molaren, von Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gleich einem Sechstel.

Tabelle zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{a}{b}$ für einen 1000 mm langen Draht.

$$\frac{a}{1000 - a} \text{ für } a = 1 \text{ bis } a = 999.$$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0,0000	0010	0020	0030	0040	0050	0060	0071	0081	0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0225	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0363	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0,1111	1124	1136	1148	1161	1173	1186	1198	1211	1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1792	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	0,2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	2500	2516	2531	2547	2563	2579	2595	2610	2626	2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	0,3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	3333	3351	3369	3387	3405	3423	3441	3459	3477	3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	0,4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265
30	4286	4306	4327	4347	4368	4389	4409	4430	4451	4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	0,5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	0,6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639
40	6667	6695	6722	6750	6779	6807	6835	6863	6892	6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	0,7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	0,8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	0,9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1,000	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,024	1,028	1,033	1,037
51	1,041	1,045	1,049	1,053	1,058	1,062	1,066	1,070	1,075	1,079
52	1,083	1,088	1,092	1,096	1,101	1,105	1,110	1,114	1,119	1,123
53	1,128	1,132	1,137	1,141	1,146	1,151	1,155	1,160	1,165	1,169
54	1,174	1,179	1,183	1,188	1,193	1,198	1,203	1,208	1,212	1,217
55	1,222	1,227	1,232	1,237	1,242	1,247	1,252	1,257	1,262	1,268
56	1,273	1,278	1,283	1,288	1,294	1,299	1,304	1,309	1,315	1,320
57	1,326	1,331	1,336	1,342	1,347	1,353	1,358	1,364	1,370	1,375
58	1,381	1,387	1,392	1,398	1,404	1,410	1,415	1,421	1,427	1,433
59	1,439	1,445	1,451	1,457	1,463	1,469	1,475	1,481	1,488	1,494

<i>a</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	1,500	1,600	1,513	1,519	1,525	1,532	1,538	1,545	1,551	1,558
61	1,564	1,571	1,577	1,584	1,591	1,597	1,604	1,611	1,618	1,625
62	1,632	1,639	1,646	1,653	1,660	1,667	1,674	1,681	1,688	1,695
63	1,703	1,710	1,717	1,725	1,732	1,740	1,747	1,755	1,762	1,770
64	1,778	1,786	1,793	1,801	1,809	1,817	1,825	1,833	1,841	1,849
65	1,857	1,865	1,874	1,882	1,890	1,899	1,907	1,915	1,924	1,933
66	1,941	1,950	1,959	1,967	1,976	1,985	1,994	2,003	2,012	2,021
67	2,030	2,040	2,049	2,058	2,067	2,077	2,086	2,096	2,106	2,115
68	2,125	2,135	2,145	2,155	2,165	2,175	2,185	2,195	2,205	2,215
69	2,226	2,236	2,247	2,257	2,268	2,279	2,289	2,300	2,311	2,322
70	2,333	2,344	2,356	2,367	2,378	2,390	2,401	2,413	2,425	2,436
71	2,448	2,460	2,472	2,484	2,497	2,509	2,521	2,534	2,546	2,559
72	2,571	2,584	2,597	2,610	2,623	2,636	2,650	2,663	2,676	2,690
73	2,704	2,717	2,731	2,745	2,759	2,774	2,788	2,802	2,817	2,831
74	2,846	2,861	2,876	2,891	2,906	2,922	2,937	2,953	2,968	2,984
75	3,000	3,016	3,032	3,049	3,065	3,082	3,098	3,115	3,132	3,149
76	3,167	3,184	3,202	3,219	3,237	3,255	3,274	3,292	3,310	3,329
77	3,348	3,367	3,386	3,405	3,423	3,444	3,464	3,484	3,505	3,525
78	3,545	3,566	3,587	3,608	3,630	3,651	3,673	3,695	3,717	3,739
79	3,762	3,785	3,808	3,831	3,854	3,878	3,902	3,926	3,950	3,975
80	4,000	4,025	4,051	4,076	4,102	4,128	4,155	4,181	4,208	4,236
81	4,263	4,291	4,319	4,348	4,376	4,405	4,435	4,465	4,495	4,525
82	4,556	4,587	4,618	4,650	4,682	4,714	4,747	4,780	4,814	4,848
83	4,882	4,917	4,952	4,988	5,024	5,061	5,098	5,135	5,173	5,211
84	5,250	5,289	5,326	5,366	5,410	5,452	5,494	5,536	5,579	5,623
85	5,667	5,711	5,757	5,803	5,849	5,897	5,944	5,993	6,042	6,092
86	6,143	6,194	6,246	6,299	6,353	6,407	6,463	6,519	6,576	6,634
87	6,692	6,752	6,813	6,874	6,937	7,000	7,065	7,130	7,197	7,264
88	7,333	7,403	7,475	7,547	7,621	7,696	7,772	7,850	7,929	8,009
89	8,091	8,174	8,259	8,346	8,434	8,524	8,615	8,709	8,804	8,901
90	9,000	9,101	9,204	9,309	9,417	9,526	9,638	9,753	9,870	9,989
91	10,11	10,33	10,36	10,49	10,63	10,77	10,90	11,05	11,20	11,35
92	11,50	11,06	11,82	11,99	12,16	12,33	12,51	12,70	12,89	13,08
93	13,20	13,49	13,71	13,93	14,15	14,38	14,63	14,87	15,13	15,39
94	15,67	15,95	16,24	16,54	16,86	17,18	17,52	17,87	18,23	18,61
95	19,00	19,41	19,83	20,28	20,74	21,22	21,73	22,26	22,81	23,39
96	24,00	24,64	25,32	26,03	26,78	27,57	28,41	29,30	30,25	31,26
97	32,33	33,48	34,71	36,04	37,46	39,00	40,67	42,48	44,45	46,62
98	49,00	51,6	54,6	57,8	61,5	65,7	70,4	75,9	82,3	89,9
99	99,00	110	124	142	166	190	240	332	469	999

Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante. Nach Arrhenius¹⁾ ist der Dissoziationsgrad, d. h. der in Ionen zerfallene Bruchteil α eines gelösten Elektrolyten, gleich dem Verhältnis der molaren Leitfähigkeit μ_v bei der gegebenen Verdünnung v zu dem Grenzwert der molaren Leitfähigkeit μ_0 bei unendlicher Verdünnung, also $= \frac{\mu_v}{\mu_0}$. Über die Berechnung des Dissoziationsgrades in Salzgemengen vgl. Mac Gregor²⁾, Arrhenius³⁾.

Bei mäßig dissoziierten binären Elektrolyten, insbesondere bei sehr vielen Säuren, läßt sich die Änderung des Dissoziationsgrades resp. der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch die Formel⁴⁾

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_0}\right)^2}{1-\frac{\mu_v}{\mu_0}} = \frac{\mu_v^2}{\mu_0(\mu_0 - \mu_v)} = k \cdot v$$

oder auch mittels der Konzentration C in Mol/Litern $k = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ darstellen, wo v das Molarvolum, k eine Konstante ist⁵⁾.

Da diese Konstante k mit der Konstitution der Säure eng zusammenhängt und ein zahlenmäßiger Ausdruck für die „Stärke“ der Säure ist, so hat ihre Bestimmung erhebliches Interesse. Schwache mehrbasische Säuren spalten zunächst nur ein Wasserstoffion ab, so daß sie sich der obigen Beziehung gegenüber wie einbasische Säuren verhalten.

Die Größe μ_v wird nach Anleitung des vorigen Abschnittes bestimmt; über die Ermittlung von μ_0 siehe den nächsten Abschnitt.

Das Volum v pflegt man in Litern auszudrücken.

Bei ternärem und höherem Dissoziationsschema (z. B. Malonsäure) muß natürlich diese Formel durch eine entsprechend kompliziertere ersetzt werden, die so viele Koeffizienten k hat wie Dissoziationsstufen auftreten.

Sehr starke Elektrolyte folgen der Formel im allgemeinen nicht. Näheres hierüber ist in der großen Literatur über die Anomalie starker

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 631 (1887); daselbst 37, 315 (1901).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 529 (1900).

³⁾ Daselbst 31, 197 (1899).

⁴⁾ Über analoge rein empirische Formeln bei stark dissoziierten Elektrolyten siehe bei Bancroft, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 188 (1899), wo Arbeiten von Storch, Rudolphi, Van't Hoff, Kohlrausch zitiert. Ferner Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. 1900, 1002; Noyes u. Coolidge, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 366 (1904); Barmwater, ebenda 28, 134, 428 (1899).

⁵⁾ Eine Zusammenstellung von vielen Werten K für verschiedene Säuren findet sich in der 5. Aufl. von Roth-Scheel, Tabellen.

Elektrolyte zu finden¹⁾. Für diese Fälle wird in neueren theoretischen Arbeiten häufig k als ein Grenzwert dargestellt, der bei unendlicher Verdünnung zu erwarten wäre und aus dem Verlaufe der Kurve, welche k als Funktion von v darstellt, zu extrapolieren ist. Bei diesem Verfahren, wie überhaupt bei der Ermittlung des absoluten Wertes von k aus dem Verdünnungsgesetze ist zu beachten, daß der für μ_0 angenommene Wert eine wesentliche Rolle spielt (s. u. S. 524).

k hängt merklich von der Temperatur ab. Für einige häufig vorkommende Stoffe gelten bei 25° folgende Werte²⁾.

Ammoniak $1,8 \cdot 10^{-5}$, Schwefelwasserstoff $7 \cdot 10^{-8}$, Schweflige Säure $1,6 \cdot 10^{-2}$ (1. Stufe), Bernsteinsäure $6,6 \cdot 10^{-6}$ (1. Stufe), Essigsäure $1,86 \cdot 10^{-6}$, Monochloressigsäure $1,5 \cdot 10^{-3}$, Dichloressigsäure $5,1 \cdot 10^{-2}$, Oxalsäure $5,9 \cdot 10^{-2}$ (1. Stufe), $6,9 \cdot 10^{-6}$ (2. Stufe), Weinsäure $1,1 \cdot 10^{-3}$ (1. Stufe), $2,9 \cdot 10^{-6}$ (2. Stufe).

Bei der praktischen Ausführung solcher Bestimmungen mißt man nicht nur die molare Leitfähigkeit einer einzigen Lösung, sondern die einer ganzen Verdünnungsreihe. Will man diese im Widerstandsgefäß selbst herstellen, so eignet sich am besten die Form Fig. 388, S. 510.

Man bestimmt mittels einer titrierten Barytlösung (s. w. u. Kapitel „Chemische Dynamik“) den Gehalt einer verdünnten Lösung der fraglichen Säure. Die Lösung soll nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Mol im Liter enthalten und wird zweckmäßig auf eine runde Verdünnung gebracht. In das Wasserbad des Leitfähigkeitsapparates bringt man einen kleinen Vorrat (100–200 cm³) von „Leitfähigkeitswasser“ (s. w. u.) in einer mit Blei beschwerten, nach S. 513 ausgedampften Flasche, um es auf 25° vorzuwärmen, und mißt von der ebenfalls vorgewärmten Säurelösung in das trockene Widerstandsgefäß 20 cm³. Nach dem Einstellen der trockenen Elektroden³⁾ dauert es etwa fünf Minuten, bis die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hat. Man ermittelt inzwischen, welchen Widerstand man einschalten muß, damit der Schlitten ungefähr auf die Mitte der Brücke gelangt, und führt nach erfolgtem Temperatúrausgleich die Messung aus.

Als dann werden mit einer besonderen auf „Aufnahme“ kalibrierten Pipette 10 cm³ der Säurelösung aus dem Leitfähigkeitsgefäß entfernt und mittels einer auf „Ausfluß“ graduierten Pipette 10 cm³ des vorgewärmten Wassers hineingebracht. Es wird gut durch (vorsichtiges!)

¹⁾ Nachweise und Diskussion bei Walden, Das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Akad. Verlagsgesellsch. 1924).

²⁾ Umfangreiche Angaben in Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl. 1923.

³⁾ Man trocknet die gut ausgewaschenen Elektroden durch vorsichtiges Berühren des Randes der Elektroden mit Fließpapier.

Bewegen der Elektroden gemischt, und nach etwa drei Minuten eine neue Ablesung gemacht. Man achtet dabei darauf, daß keine Luftblasen zwischen die Elektroden gelangen. Dann werden wieder mit der ersten Pipette 10 cm³ der Lösung aus dem Widerstandsgefäß entfernt und mittels der zweiten durch 10 cm³ Wasser ersetzt, worauf wieder eine Bestimmung erfolgt, und so fort, bis die Lösung verdünnter als ein Mol auf 1000 Liter geworden ist, wo keine genauen Messungen mehr möglich sind. Das Heraus- und Hineinpipettieren kann ausgeführt werden, ohne daß das Leitfähigkeitsgefäß aus dem Trager genommen wird. Hierzu ist im Deckel ein besonderes Loch zum Einführen der Pipette vorgesehen. Damit der Pipettenschnabel die Elektroden nicht berührt, was zu groben Fehlern führen könnte, wird auf ihn ein Gummirohr oder Kork gesteckt, der sich auf den Rand des Einführungsloches stützt (vgl. Fig. 388, S. 510).

Die beiden für diese Verdünnungen erforderlichen Pipetten, von denen die eine nur für Wasser zu benutzen ist, um jeder Verunreinigung desselben vorzubeugen, müssen besonders ausgewogen werden, und zwar die Wasserpipette so, daß sie beim Auslauf gerade 10 cm³ hergibt, während die andere, nachdem sie etwa fünf Minuten auf Filtrierpapier gestanden hat, beim Aufsaugen bis zum Strich 10 cm³ einnehmen muß.

Die „Ausfluß“-Pipette wird nach S. 191 hergestellt. Ganz ähnlich kann die „Aufnahme“-Pipette geeicht werden: man saugt die Pipette voll, läßt ablaufen, bläst aus und läßt fünf Minuten auf Fließpapier stehen. Mit dieser „trockenen“ Pipette wird Wasser aus einem gewogenen in einem Wägegläschen befindlichen Vorrat von etwa 20 cm³ bis zur unteren, und dann nach Wiederholung der Operationen bis zur oberen Marke aufgenommen; die aufgenommenen Wassermengen ergeben sich aus dem Gewichtsverlust des Wasservorrats. Die Berechnung der Lage der Marke geschieht nach S. 191.

Geprüft werden die Pipetten, indem man aus einem tarierten Gläschen mit Wasser einmal mit der Aufnahmepipette Wasser entnimmt und es ebenso häufig mit der Ausflußpipette ersetzt: das Gewicht muß auf 1–2 Zentigramme unverändert bleiben.

Wesentlich ist die genaue Korrespondenz der Pipetten, nicht aber der absolute Wert ihres Inhaltes.

Wegen des erheblichen Einflusses, den Kohlensäure auf die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen ausübt, muß das Ausblasen des letzten Tropfens der Ausflußpipetten in das Leitfähigkeitsgefäß durch einen Gummiball geschehen; bläst man mit dem Munde, so muß ein Natronkalkröhrchen vorgelagert werden. Einfacher ist daher die S. 190 beschriebene Methode des Erwärmens des Pipettenkörpers mit der Hand.

Für Prazisionsmessungen verfähre man umgekehrt. Zu einem im Leitfähigkeitsgefäß vorhandenen bekannten Volum von Wasser oder verdünnter Lösung wird mittels kleiner, genauer Pipetten (s. Kohlrausch und Maltby¹⁾ oder Wägeburetten (vgl. S. 197), successive hochkonzentrierte Lösung gefügt. Am Schluß einer solchen Serie soll zur Kontrolle die letzte Lösung, wenn eine gute Methode zur Verfüngung steht, analysiert werden. Bei der Konzentrationsberechnung ist auf die Änderung der Dichte Rücksicht zu nehmen. Ein anderes Verdünnungsverfahren bei Walden und Centnerszwer²⁾.

Bestimmung des Grenzwertes der molaren Leitfähigkeit. Der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit kann natürlich experimentell nie erreicht werden, sondern ist stets durch Extrapolation zu ermitteln. Das läßt sich nur bei neutralen Alkalisalzen starker, einwertiger Säuren einigermaßen genau ausführen, jedoch macht auch hier das Arbeiten in den großen Verdünnungen wegen des Einflusses der Verunreinigungen des Wassers erhebliche Schwierigkeiten. Es ist daher besser, den Grenzwert aus Messungen an mäßig verdünnten Lösungen graphisch oder rechnerisch zu extrapolieren.

Die hierfür vorgeschlagenen Verfahren sind in theoretischer Hinsicht verschieden begründet und ergeben auch merklich verschiedene Werte. Unter der Annahme³⁾ der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes (S. 521) kann man k und μ_0 für je zwei Konzentrationen als Unbekannte behandeln, und erhält dann (vgl. oben)

$$\frac{c_1 \mu_1^2 - c_2 \mu_2^2}{\mu_2 - \mu_1} = k \mu_0 \quad \text{oder} \quad \mu_0 = \frac{c_1 \mu_1^2}{k \mu_0} + \mu_1 = \frac{c_2 \mu_2^2}{k \mu_0} + \mu_2.$$

Findet man für eine Serie von Konzentrationspaaren Konstanz von $k\mu_0$ und also übereinstimmende Werte sowohl von k wie von μ_0 , so darf geschlossen werden, daß diese die richtigen Werte sind. Indessen ist — namentlich bei einigermaßen hohen Dissoziationsgraden und Verdünnungen — der Fehlereinfluß sehr benächtlich, wodurch die Entscheidung, ob Konstanz von k und μ_0 vorliegt, recht unsicher gemacht wird.

Ein verwandtes Verfahren⁴⁾ beruht auf der Prüfung, welchen Wert von μ_0 eine Kurve für k ergibt, die kein Maximum oder Minimum zeigt, sondern allmählich für $v = 0$ in Konstanz übergeht. So berechnet sich aus den an Jodsäure bei 25° gemessenen Leitfähigkeiten⁵⁾ folgendes.

¹⁾ Abh. d. Reichsanstalt III, 151.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 517 (1902).

³⁾ Vgl. etwa Muller u. Rohmann, C. R. 156, 1889 (1913) u. 157, 400 (1913).

⁴⁾ Washburn, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 50 (1918); Kraus u. Parker, ebenda 44, 2439 (1922).

⁵⁾ Kraus u. Parker, l. c.

$C \cdot 10^3$	μ	$\mu_0 = 389,5$	389,2	389,8
0,0963	389,0	$k = 0,071$	0,21	0,042
0,1683	388,6	0,067	0,11	0,050
0,2863	388,0	0,073	0,095	0,058
0,4652	387,0	0,070	0,081	0,062
0,7106	385,8	0,072	0,079	0,066
1,0234	384,3	0,074	0,079	0,069
1,528	382,3	0,079	0,083	0,076
2,103	380,1	0,082	0,086	0,080

Die letzte Kolumne zeigt ständiges Ansteigen von k , die vorletzte ein Minimum, die für 389,5 ungefähr Konstanz; dieser Wert wäre hiernach zu wählen.

Andere Verfahren beruhen ebenfalls auf dem gewöhnlichen Verdünnungsgesetz oder dem nach neueren theoretischen Überlegungen modifizierten¹⁾ und liefern einen Grenzwert von k durch Extrapolation auf $C=0$.

Weiterhin werden neuerdings viel das sogenannte Kubikwurzel- und Quadratwurzelgesetz von F. Kohlrausch benutzt. Nach dem ersten²⁾ ist für starke, binäre Elektrolyte ($\mu_0 - \mu$) proportional der Kubikwurzel aus der Konzentration, nach dem zweiten proportional der Quadratwurzel. Das erste wird für Messungen im Intervalle von 20 bis 1000 Litern, das zweite in höheren Verdünnungen angewandt. Beide Formeln geben Werte für μ_0 , die wahrscheinlich zu hoch sind; die ersten für Säuren etwa um drei Einheiten bei 18° zuviel.

Eine weitere Beziehung ist die sogenannte Ostwald-Walden-Bredigische Regel³⁾, nach welcher die äquivalente Leitfähigkeit λ_v eines starken Elektrolyten und ihr Grenzwert λ_0 in der Beziehung stehen $\lambda_0 - \lambda_v = m \cdot A$, wo m das Produkt der Wertigkeiten ist (z. B. $1 \times 2 = 2$ bei Kaliumsulfat, $3 \times 2 = 6$ bei Lanthansulfat) und A eine Konstante, die von der Verdünnung nicht aber von dem Stoffe abhängt und für wässrige Lösungen bei 25° folgende Werte hat⁴⁾.

v	32	64	128	256	512	1024
k	(13)	(10)	8	6	4	2,5

Alle diese Verfahren setzen natürlich starke Dissoziation in zugänglichen Verdünnungen und Fehlen von Hydrolyse (s. w. u.) voraus.

¹⁾ Zum Beispiel Kraus u. Bray, Journ. Am. Chem. Soc. 35, 1315, 1407 (1913); Bates, ebenda 35, 519 (1913), Bjerrum, Debye u. Huckel, P. Hertz u. a. Diese zit. bei Walden (siehe S. 522, Anm. 1).

²⁾ Vgl. Walden, vorst. Anm. ³⁾ Vgl. Walden l. c.

⁴⁾ Da hiernach auch $\lambda_1 - \lambda_2 = n(A_1 - A_2)$, so erhält man nach der Tabelle für das Intervall $v = 32$ bis $v = 1024$ $\lambda_1 - \lambda_2 = n \cdot 10$. In dieser Form dient die Gleichung oft zur Bestimmung von n und ergibt also etwa beim Natriumsalz einer n -wertigen Säure deren „Basizität“, s. u. S. 537.

Im Prinzip sind sie, vielleicht mit Ausnahme der letztgenannten Regel, praktisch alle ungefähr gleichwertig, theoretisch kommt keiner von ihnen ein Vorzug zu. Man darf aus der Nichtübereinstimmung ihrer Ergebnisse nicht auf Richtigkeit der einen und Falschheit der andern schließen.

Kennte man hinreichend genau die „Beweglichkeit“ u eines der Ionen, so würde die Überföhrungszahl n dieses Ions in hoher Verdünnung (s. Kap. 17) sofort μ_0 ergeben, da sie zu μ_0 in der Beziehung $u = n \cdot \mu_0$ steht. Es existiert freilich keine Möglichkeit einer unabhängigen Ermittlung von u , immerhin genügt in manchen Fällen die auf einem der oben angegebenen Wege gewonnene Kenntnis von μ_0 , um daraus die zugehörigen Beweglichkeiten und mit diesen dann die Grenzwerte solcher Elektrolyte zu berechnen, welche direkter Bestimmung — wegen Hydrolyse oder schwacher Dissoziation — nicht zugänglich sind (z. B. Ammonacetat mittels Natriumacetat und Ammonchlorid).

Auf solche Weise, nämlich mit Hilfe der Überföhrungszahlen und Leitfähigkeitsgrenzwerte, sind folgende Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnungen gewonnen worden¹⁾; die Zahlen in Klammern bedeuten die Unsicherheiten.

	H	K	Na	Ag	OH	NO ₃	Cl	SO ₄
18°	313	64,3	42,8	54,0	174	62,0	65,2	67
	(0,5)	(0,1)	(0,2)	(0,2)	(> 1)	(0,3)	(0,1)	(0,5)
25°	342	74,3	50,4	62,5	196	71,0	75,2	77
	(3)	(0,2)	(0,3)	(0,3)	(> 1)	(0,5)	(0,2)	(0,5)

Bei der graphischen Extrapolation werden die äquivalenten Leitfähigkeiten λ (nach Abzug einer Konstanten, um Papier zu sparen) als Abszissen, die Kubikwurzeln aus der Äquivalentkonzentration $\frac{1}{\sqrt[3]{v}}$ als

Ordinaten in Millimeterpapier eingetragen²⁾. Man legt durch die Punkte (im Gebiet von etwa $v = 20$ bis $v = 1000$) eine gerade Linie, die bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse verlängert wird. Von den so gefundenen Grenzwerten wird die Zahl 3 (bei 18°) resp. 3,5 (bei 25°) abgezogen.

Bei Lösungen von etwa $c < 0,01$ abwärts kann man statt der Kubikwurzel die Quadratwurzel der Konzentration benutzen³⁾.

Alle Extrapolationsverfahren sind nur auf einigermaßen stark dissoziierte, wenig hydrolysierte (s. w. u.) Elektrolyte anwendbar. Bei schwach dissoziierten Elektrolyten bestimmt man den Grenzwert durch

¹⁾ Bei Kohlrausch und anderen Autoren lauten die Zahlen zum Teil etwas anders, meist höher, weil μ_0 größer angenommen ist. Weitere ausgewählte Zahlen bei Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl.

²⁾ Kohlrausch, Wied. Ann 26, 161 (1885).

³⁾ Kohlrausch, Zeitschr. f. Elektr. 13, 333 (1907)

Addition der Leitfähigkeit der Ionen. Die Leitfähigkeit unbekannter Ionen ermittelt man aus stark dissoziierten Verbindungen (Alkalisalzen, Nitraten, Chloraten, weniger gut aus Chloriden oder Sulfaten).

Den Grenzwert der molaren Leitfähigkeit schwacher einbasischer Säuren bestimmt man gewöhnlich aus dem Grenzwert ihres Natriumsalzes, indem man die Leitfähigkeit des Natriumions (42,8 bei 18°, 50,4 bei 25°) abzieht und die Leitfähigkeit des Wasserstoffions (313 bei 18°, 342 bei 25°) hinzufügt. Auf schwache mehrbasische Säuren ist das obige Verfahren nicht anwendbar. In solchen Fällen, insbesondere bei organischen Säuren, kann man nach einer von Ostwald gefundenen Regel den Grenzwert aus der Anzahl der Atome schätzen.

Bei 25° beträgt der Grenzwert für

Säuren mit 12 Atomen	$\mu_0 = 376$
„ „ 15 „	$\mu_0 = 373$
„ „ 18 „	$\mu_0 = 371$
„ „ 22 „	$\mu_0 = 369$
„ „ 25 „	$\mu_0 = 368$
„ „ 30 „	$\mu_0 = 367$

Essigsäure hat $\mu_0 = 381$, Propionsäure 377, Bernsteinsäure in der ersten Stufe 374.

Tabelle über $\frac{a^2}{1-a}$. Um bei häufigen Bestimmungen die etwas umständliche Berechnung der Konstante k zu vereinfachen, ist nachstehend eine Tabelle über die Funktion $\frac{a^2}{1-a}$ für $a = 0,0100$ bis $0,0999$ und für $0,100$ bis $0,999$ gegeben. Mit a ist die Größe $\frac{\mu_n}{\mu_2}$, also der Dissoziationsgrad bezeichnet. In der Tabelle sind nur vier geltende Ziffern angegeben; die Stellung des Punktes ist folgende:

$a = 0,010$	$\frac{a^2}{1-a} =$	0,0001010
0,0312	=	0,001005
0,0952	=	0,01002
0,271	=	0,1007
0,619	=	1,006
0,917	=	10,13
0,991	=	109,1

Hiernach ist die Tabelle leicht zu benutzen. Hat man z. B. $a = 0,322$ gefunden, so ist die zugehörige Zahl 1529, und da 0,322 zwischen 0,271 und 0,619 liegt, so ist $\frac{a^2}{1-a} = 0,1529$.

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,010	1010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
11	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
12	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
13	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
14	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
15	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
16	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
17	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
18	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
19	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040
0,020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
21	4505	4548	4591	4635	4680	4724	4769	4813	4858	4903
22	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
23	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
24	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
25	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
26	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
27	7492	7548	7605	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
28	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
29	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215
0,030	9278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
31	9917	9982	1005	1011	1017	1025	1031	1038	1044	1051
32	1057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
33	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
34	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
35	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
36	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
37	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
38	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
39	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658
0,040	1667	1675	1684	1692	1701	1710	1718	1727	1736	1744
41	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
42	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1903	1922
43	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
44	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110
45	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
46	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
47	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
48	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
49	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,050	2631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
51	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
52	2852	2863	2874	2885	2897	2918	2919	2931	2942	2953
53	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
54	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
55	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
56	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
57	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
58	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
59	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816
0,060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
61	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
62	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
63	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
64	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
65	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4604	4621	4635	4650
66	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
67	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
68	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
69	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254
0,070	5269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
71	5426	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
72	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
73	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
74	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
75	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
76	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
77	6424	6442	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	6582
78	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
79	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6910	6919	6937
0,080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
81	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
82	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7475	7494
83	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7684
84	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876
85	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
86	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
87	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
88	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
89	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,000	8901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
91	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
92	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
93	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
94	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
95	9972	9994	1002	1004	1006	1008	1011	1013	1015	1017
96	1020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
97	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
98	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
99	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109
0,10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	4250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4724	4778	4833	4888	4944
0,20	5000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5402	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6077	6141
22	6205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	1007	1016	1025	1034	1043	1052	1061	1070	1080
28	1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1155	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275
0,30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1831	1844	1857	1871
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2378	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,40	2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2887	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3307	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3775	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	4142
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970
0,50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6265	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8590	8640	8691	8741	8792	8844	8896	8948
0,60	9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	1006
62	1012	1018	1024	1030	1036	1042	1048	1054	1060	1066
63	1073	1079	1085	1092	1098	1105	1111	1118	1124	1131
64	1138	1145	1151	1158	1165	1172	1179	1186	1193	1200
65	1207	1214	1222	1229	1236	1244	1251	1258	1266	1274
66	1281	1289	1297	1304	1312	1320	1328	1336	1344	1352
67	1360	1369	1377	1385	1393	1402	1410	1419	1428	1436
68	1445	1454	1463	1472	1481	1490	1499	1508	1517	1526
69	1536	1545	1555	1564	1574	1583	1593	1603	1613	1623
0,70	1633	1643	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1717	1727
71	1738	1749	1760	1771	1783	1794	1805	1817	1828	1840
72	1851	1863	1875	1887	1899	1911	1924	1936	1949	1961
73	1974	1987	1999	2012	2025	2039	2052	2065	2079	2092
74	2106	2120	2134	2148	2162	2177	2191	2206	2220	2235
75	2250	2265	2280	2296	2311	2327	2342	2358	2374	2390
76	2407	2423	2440	2456	2473	2490	2508	2525	2542	2560
77	2578	2596	2614	2632	2651	2669	2688	2707	2727	2746
78	2766	2785	2805	2825	2846	2866	2887	2908	2929	2950
79	2972	2994	3016	3038	3060	3083	3106	3129	3153	3176

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,80	3200	3224	3249	3273	3298	3323	3348	3374	3400	3427
81	3435	3480	3507	3535	3562	3590	3619	3648	3677	3706
82	3736	3766	3796	3827	3858	3889	3921	3953	3986	4019
83	4052	4086	4120	4155	4190	4225	4262	4298	4335	4372
84	4410	4448	4487	4526	4566	4606	4648	4689	4731	4773
85	4816	4860	4905	4950	4995	5042	5088	5136	5184	5233
86	5283	5333	5384	5436	5489	5542	5597	5652	5708	5765
87	5822	5881	5941	6001	6063	6125	6189	6253	6319	6386
88	6453	6522	6593	6664	6737	6811	6886	6963	7041	7120
89	7201	7283	7367	7453	7540	7629	7719	7812	7906	8002
9,00	8100	8200	8302	8406	8513	8621	8732	8846	8962	9080
91	9201	9324	9452	9581	9714	9850	9989	1013	1028	1043
92	1058	1074	1090	1107	1123	1141	1158	1177	1196	1215
93	1236	1256	1277	1299	1321	1345	1369	1393	1419	1445
94	1473	1501	1530	1560	1592	1624	1658	1692	1728	1766
95	1805	1846	1888	1933	1979	2027	2077	2130	2185	2244
96	2304	2368	2436	2506	2582	2660	2744	2833	2928	3029
97	3136	3251	3374	3507	3649	3803	3970	4150	4347	4564
98	4802	5005	5358	5684	6052	6468	6945	7493	8134	8892
99	9801	1091	1230	1409	1647	1980	2480	3313	4980	9980

Reines Wasser. Je reiner Wasser ist, um so geringer ist seine spezifische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten bekannten Wassers beträgt annähernd $0,4 \cdot 10^{-7}$, d. h. ein Würfel von einem Zentimeter Seite hat zwischen zwei parallelen Seitenflächen einen Widerstand von $2,5 \cdot 10^7$ Ohm. So reines Wasser ist nur durch Destillation in der Luftleere herstellbar und läßt sich nicht aufbewahren, ohne schnell durch Aufnahme fremder Stoffe aus der Luft oder den Gefäßen an Leitfähigkeit zuzunehmen¹⁾.

Für die Zwecke der Messung von Leitfähigkeiten ist die Beschaffung von reinem Wasser eine wichtige Angelegenheit²⁾. Man erhält es am besten durch Destillation eines möglichst ammoniakfreien Ausgangsmaterials (Quell-, nicht Flußwasser), unter Zusatz von etwas Barythydrat, um die Kohlensäure zu binden. Mit einem einigermaßen rationell konstruierten, insbesondere mit Tropfenfänger versehenen Destillierapparat erhält man ohne weitere Vorsichtsmaßregel, als daß man die

¹⁾ Kohlrausch u. Heydweiller, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 317 (1894); Mylius u. Groschuff, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 55, 101 u. 232 (1907).

²⁾ Von der Firma Kahlbaum, Berlin, wird Leitfähigkeitswasser von $\rho \sim 1$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ in den Handel gebracht.

Destillation nicht zu schnell stattfinden laßt, leicht ein Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 2×10^{-6} , das für die meisten Versuche geeignet ist.

Noch sicherer ist es, das Wasser zweimal zu destillieren, und zwar das erstmal nach Zusatz von Schwefelsäure und Permanganat und das Destillat hiervon nach Zusatz von Barythydiat¹⁾.

Die Gewinnung von hochreinem Wasser für Präzisionsuntersuchungen²⁾ ist im Prinzip nicht sehr schwierig, erfordert aber einen sauber zusammengestellten Apparat, soweit wie möglich aus einem Stück gearbeitet. Kühler und Auffanggefäße müssen aus Quarz oder Platin bestehen; vor Beginn der Destillation ist das Wasser unter Durchleiten völlig reiner, besonders kohlen säure- und ammoniakfreier Luft einen Tag lang nahe auf der Siedetemperatur zu halten. Die Destillation erfolgt am besten langsam, und wenn möglich direkt in das Meßgefäß. Man nimmt dann zunächst die elektrische Messung vor und analysiert nachträglich.

Man kann schon durch zweimalige Destillation ein sehr brauchbares Wasser erhalten, wenn man die erste und letzte Portion des Destillats verwirft. Während der Destillation wird das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit auf seine Leitfähigkeit untersucht, wozu man sich glatter Platinelektroden bedient³⁾.

Gläserne Kühler sind stets zu vermeiden; man verwendet auch Zinn; weniger zu empfehlen ist Silber. Die Aufbewahrungsflaschen, in die das Wasser hineindestilliert, müssen aus Jenaer Gerateglas bestehen; sie werden nach S. 513 ausgedampft. Trotzdem nimmt die Leitfähigkeit des Wassers beim Aufbewahren allmählich zu, so daß bei sehr genauen Messungen frisch destilliertes Wasser verwendet werden muß. Vor Beginn der Destillation werden die Auffangflaschen durch Durchsaugen von gereinigter Außenluft von Zimmerluft befreit. Sie werden in möglichst gefülltem Zustande aufbewahrt, wobei man den über der Flüssigkeit vorhandenen Raum mit reiner Luft füllt. Die Stöpsel können mit etwas Vaseline gedichtet werden. Besser als Stöpsel sind, besonders bei Anwendung von Vaseline, außen aufgeschliffene Kappen. Bei der Verwendung wird die Vorratsflasche mit einem

¹⁾ Wied. Ann. 44, 583 (1891).

²⁾ Ausführliche Angaben über Verfahren, Apparate und Ergebnisse bei Hartley, Campbell u. Poole, Journ. Chem. Soc. 93, 428 (1908); Bourdillon, ebenda 103, 791 (1913); Paul, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 179 (1914); Washburn u. Weiland, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 116ff. (1918); Kraus u. Dexter, ebenda 44, 2469 (1922); Kraus u. Parker, ebenda 44, 2429 (1922); Walden u. Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie 106, 119 (1923).

³⁾ Vgl. Hantzsch, Ber. Chem. Ges. 35, 214 (1902).

paraffinierten Korkstopfen versehen, der außer einem ausgedämpften Heber noch Absorptionsröhren für CO_2 und NH_3 trägt. Die erste Portion des abfließenden Wassers, die längere Zeit mit dem Glasheber in Berührung gestanden hat, wird verworfen (Fig. 401).

Ein bedeutender Teil der Leitfähigkeit von gewöhnlichem destilliertem Wasser stammt von der Kohlensäure, welche in fast jedem destillierten Wasser in merklichen Mengen vorkommt. Man erkennt

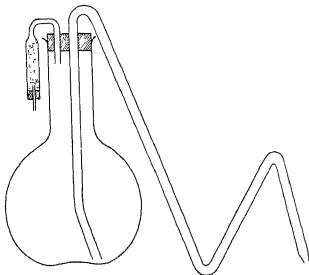


Fig. 401.

ihre Anwesenheit daran, daß es, mit seinem gleichen Volum klaren Barytwassers versetzt, alsbald eine mehr oder weniger starke Trübung von Baryumkarbonat aufweist. Nach den Angaben von Kohlrausch läßt sich solches Wasser mittels Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft sehr verbessern, jedoch muß man hierbei sehr sorgfältig vorgehen, da zuweilen durch diese Operation das Wasser eher verschlechtert, als verbessert wird¹⁾. Die durchgeleitete Luft muß, wenn möglich, von draußen stammen, da Laboratoriumsluft häufig sehr verunreinigt ist. Sie wird durch eine Waltersche Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf durch zwei solche mit konzentrierter Natronlauge (oder durch ein etwa meterlanges Natronkalkrohr, das durch eine etwa

¹⁾ Bei Versuchen, welche in den gewöhnlichen offenen Gefäßen ausgeführt werden, ist es zwecklos, eine kleinere Leitfähigkeit als $0,9 \cdot 10^{-6}$ anzustreben, da dies der Wert ist, welcher der Sättigung mit CO_2 entspricht Vgl. Kendall, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1480, 2460 (1916); 39, 7 (1917).

10 cm lange Watterschicht abgeschlossen ist), endlich durch eine Walter-sche Waschflasche mit reinem Wasser geleitet. Lange Gummiverbindungen sind zu vermeiden. Das Durchtreten der Luft durch das Leitfähigkeitswasser soll mäßig rasch und in kleinen Blasen stattfinden.

Ammoniak wird als mögliche Verunreinigung meist weniger in Betracht gezogen als Kohlensäure. Es ist aber in chemischen Laboratorien immer darauf zu prüfen. Mittels Luftdurchleiten kann es nicht entfernt werden; man muß deshalb auch die Aufbewahrungsflaschen davor schützen. Seine Gegenwart ist für Messungen an Säuren viel gefährlicher als die der Kohlensäure.

Ein anderer schädlicher Stoff ist Ammonkarbonat¹⁾. Welcher Art der verunreinigende Stoff ist, läßt sich folgendermaßen feststellen. Zu dem Wasser setzt man successive kleine Mengen hochverdünnter Salzsäure und mißt die Leitfähigkeit. War das Wasser frei von Basen, so steigt die Leitfähigkeit nach Kurve *a* (Fig. 402) an, enthielt es eine Base, so erhält man Kurven wie *b*, je nach deren Stärke. Beim Gegenversuch, den man mit Kali machen kann, werden ähnliche, jedoch quantitativ andere Ergebnisse erhalten werden, weil der Effekt von Konzentration und Beweglichkeit der Ionen abhängt. Man macht am besten beide Versuche, weil bei Säure oder Alkali allein zufällige Kompensation eintreten und die Kurve *a* vortauschen kann. Erhält man *a* in beiden Versuchen, so war das Wasser rein.

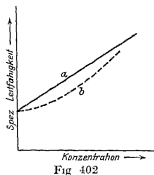


Fig. 402

Ein anderes Mittel zur Reinigung des destillierten Wassers hat Nernst²⁾ angegeben. Man läßt das Wasser in einer großen Flasche teilweise gefrieren, gießt den flüssigen Anteil, welcher die aufgelösten Stoffe enthält, ab und benutzt den aufgetauten Rückstand. Das Verfahren beruht darauf, daß aus verdünnten Lösungen beim Gefrieren sich reines Eis ausscheidet, während die Lösung der fremden Stoffe, deren Gefrierpunkt niedriger liegt, flüssig bleibt.

Bei der Berechnung der molaren Leitfähigkeit der Stoffe muß, wenn die Stoffe neutrale Salze sind, die Leitfähigkeit des Wassers abgezogen werden. Die Rechnung wird so geführt, daß man die spezifische Leitfähigkeit des Wassers w mit dem Molarmolum φ der fraglichen Lösung

¹⁾ Vgl. Wetham u. Paine, Chem. C.-Bl. 1909, II, 1980.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 120 (1891).

in Kubikzentimetern multipliziert und das Produkt von der in gewöhnlicher Weise berechneten molaren Leitfähigkeit abzieht. Bei einem Wasser von mittlerer Güte, dessen spezifische Leitfähigkeit 1×10^{-6} beträgt, würde die Korrektur für eine Lösung von einem Mol in 100 l oder 10^5 cm^3 schon 0,2 Einheiten ausmachen, für 0,001 normale Lösung zwei Einheiten. Da die molare Leitfähigkeit der Neutralsalze rund 100 beträgt, so sieht man, daß für Lösungen, die verdünnter als $\frac{1}{10}$ normal sind, die Korrektur 0,1 % überschreitet und daher zu berücksichtigen ist.

Anders liegt die Sache bei Säuren und Basen. Hier addiert sich die Leitfähigkeit der im Wasser gelösten verunreinigenden Stoffe nicht einfach zu der der anderen, sondern es finden unter Umständen (nämlich wenn die Verunreinigung neutralisierend wirkt) auch Verminderungen der Leitfähigkeit statt (s. o.). In solchen Fällen ist es am rationellsten, jede Korrektur bezüglich des Wassers zu unterlassen, wenn es sich um starke Säuren und Basen handelt. Bei schwachen Säuren vom Charakter der Essigsäure tritt auch dann, wenn basische Verunreinigungen vorhanden sind, keine Verminderung der Leitfähigkeit ein. In solchen Fällen mag man die Hälfte der Korrektur anbringen, doch soll man immer, auch bei Salzen, angeben, ob und in welcher Weise man die eigene Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt hat¹⁾.

Bestimmung der Basizität von Säuren aus der Leitfähigkeit. Mittels einer aus metallischem Natrium hergestellten reinen kohlenstofffreien Natronlauge (s. w. u.) stellt man sich eine $\frac{1}{2}$ -äquivalentnormale Lösung des neutralen Natriumsalzes her, indem man die Saurelösung mit der etwa $\frac{1}{10}$ -normalen Natronlauge unter Zusatz von etwas Phenolphthalein neutralisiert und auf das erforderliche Volum verdünnt.

Hat man mehrere Säuren zu bestimmen oder ist die Säure in Wasser schwer löslich, so verfährt man bequemer folgendermaßen. Man stellt die Natronlösung (mittels Bernsteinsäure oder Kaliumtetraoxalat) auf $\frac{1}{2}$ -normal ein. Von dieser Lösung werden etwa 20 cm³ mit einer Spur Phenolphthalein rot gefärbt und mit der trockenen Säure versetzt, bis die Färbung verschwindet. Man filtriert durch ein kleines Filter, wobei man die ersten Tropfen wegschüttet²⁾, und neutralisiert die Lösung, die meist etwas sauer sein wird, durch vorsichtigen Zusatz der

¹⁾ Genaue Rechnungen über den Einfluß der Kohlensäure bei Washburn, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 116 (1918).

²⁾ Von den meisten gelösten Stoffen wird durch Adsorption am Filtrierpapier etwas festgehalten, wodurch die ersten durchlaufenden Tropfen etwas verdünnt werden

Natronlösung; doch darf die Flüssigkeit nicht alkalisch reagieren, eher spurenhafte sauer.

Man bestimmt nun die Leitfähigkeit dieser $\frac{1}{10}$ -äquivalentnormalen Natriumsalzlösung, verdünnt sie, wie S. 522 beschrieben, bis auf das Volum von 1024 l und bestimmt für jede Verdünnung die Leitfähigkeit. Berechnet man die äquivalente Leitfähigkeit für die Verdünnungen 32 l und 1024 l, und bildet den Unterschied Δ dieser Werte, so gibt der Quotient $n = \frac{\Delta}{10}$ die Valenz. Für einbasische Säuren liegt Δ um 10, für zweibasische um 20 usw. Die Regel ist bis zu den funfbasischen Säuren hinauf geprüft und bestätigt worden; sie ist aber insofern nicht scharf, als Δ je nach der Natur und Zusammensetzung der Säure um einige Einheiten um den Wert $10n$ schwankt (vgl. oben S. 525).

Bei Salzen sehr schwacher Säuren ist Δ wegen der Hydrolyse (s. w. u.) größer als der Basizität der Säure entspricht.

Die Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium kann auf folgende Weise geschehen. Metallisches Natrium wird von seiner Kruste befreit, in eine Platin- oder Silberschale gelegt und unter eine mit Natronkalkrohr versehene Exsikkatorglocke neben Wasser gestellt. Unter diesen Umständen geht das Natrium in einigen Tagen in Natron über, welches in Wasser gelöst wird.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn man ein blankes Stück Natrium (bis 1 cm³) in eine Platin- oder Silberschale legt und aus einer Pipette (oder besser einem sog. Tropfröhrchen) vorsichtig hinter dem Abzugfenster kohlenstoffsaurefreies Wasser auftropfen läßt. Jeder Tropfen muß direkt auf das Metall fallen, damit sich keine größere Menge Wasser ansammeln kann, ferner darf ein neuer Tropfen erst dann auf das Natrium fallen, wenn die heftige Reaktion des vorangegangenen Tropfens abgelaufen ist. Zur besseren Kühlung läßt man die Schale auf Eiswasser schwimmen.

Zur Herstellung größerer Mengen Natronlauge aus metallischem Natrium sind diese Methoden nicht geeignet. Hierzu dient eines der folgenden Verfahren. Durch eine Wulffsche Flasche, die zu drei Vierteln mit kohlenstoffsaurefreiem Wasser gefüllt ist, wird ein rascher Strom gereinigten Wasserstoffes durchgeleitet; der zweite Tubus ist hierbei mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Von Zeit zu Zeit luftet man diesen Stopfen und wirft durch den Tubus ein erbsengroßes blankes Stück Natrium hinein, worauf der Stopfen wieder aufgesetzt wird. Durch Umschütteln verhindert man, daß das Natriumstück an

der Glaswand anklebt. Man wartet jedesmal mit dem Einwerfen, bis das vorangegangene Natriumstück sich gelöst hat¹⁾.

Endlich ist die Bereitung von Natronlauge aus Amalgam zu erwähnen²⁾. Man schmilzt Natrium unter Paraffinöl und fügt vorsichtig das dierfache Gewicht Quecksilber allmählich in ganz kleinen Portionen (am bequemsten mittels eines kleinen Löffels) hinzu. Das Paraffinöl mit dem geschmolzenen Amalgam wird in eine Porzellanschale gegossen und hier das Amalgam, während es noch teigig ist, mit einem Glasstab in kleine Stücke von Erbsengröße zerteilt. Nachdem das Amalgam fest geworden ist, wird das Paraffinöl durch wiederholtes Waschen mit (vollkommen flüchtigem, eventuell frisch destilliertem) Petroläther entfernt und durch letzteren ersetzt. Zur Herstellung der Lauge wird kohlenensäurefreies Wasser in einem Becherglase mit etwas Petroläther übergossen und die Amalgamstückchen successive unter Umrühren hineingeworfen. Man wartet jedesmal das Aufhören der heftigen Reaktion ab und vertreibt zum Schluß die Petrolätherschicht durch vorsichtiges Erwärmen oder mittels eines Stromes kohlenensäurefreier Luft. Da Natriumkarbonat in hochkonzentrierter Lösung von Natron sehr wenig löslich ist, so stelle man eine möglichst konzentrierte Lauge her. Zeigt sich diese durch ausgeschiedenes Karbonat getrübt, so filtriere man sie noch durch einen Neubauerschen Platinfiltertiegel³⁾.

Hydrolyse. Die Ermittlung der molaren resp. äquivalenten Leitfähigkeit von Salzen schwacher Säuren oder Basen stößt wegen der Hydrolyse auf Schwierigkeiten, da die entstehenden H^+ - oder OH^- -Ionen sehr rasch wandern. Ist die schwache Säure resp. Base einwertig, so kann man die Hydrolyse zurückdrängen, ohne die elektrolytische Dissoziation zu beeinflussen, wenn man das nicht dissoziierte Produkt der Hydrolyse im Überschuß zusetzt. Die Leitfähigkeit entspricht dann der des nichthydrolysierten Salzes⁴⁾.

Man kann umgekehrt aus dem Unterschiede der Leitfähigkeit des hydrolysierten und des nicht hydrolysierten Salzes (s. o.) den Grad der Hydrolyse berechnen. Der Grad der Hydrolyse steht in zahlenmäßiger Beziehung zu der Dissoziationskonstante der schwachen Säure resp. Base. Über Ausnahmen vgl. die unten zitierte Monographie von Lundén. Bei sehr schwachen Säuren und Basen ist die Ermittlung der

¹⁾ Paul, Zeitschr. f. physik. Chem 14, 109 (1894)

²⁾ Über elektrolytische Herstellung von Amalgam vgl. oben S 474.

³⁾ Vgl. Abegg u Mueller, Zeitschr. f. physik. Chem 57, 510 (1907).

⁴⁾ Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 280 (1894)

Hydrolyse der einzige Weg, um deren Dissoziationskonstanten zu bestimmen¹⁾).

Leitfähigkeitsmessungen als analytisches Hilfsmittel. Da die Leitfähigkeit von Lösungen eines einzigen Elektrolyten bei gegebener Temperatur in den weitaus meisten Fällen eine eindeutige Funktion der Konzentration ist, so kann sie zur Ermittlung der letzteren dienen (vgl. S. 310). Bei Vorhandensein von zwei Salzen kann man von Differenzmethoden Gebrauch machen.

Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Salze durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Das fein gepulverte Salz wird einigemal mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen, in das Meßgefäß gebracht, mit gutem Wasser von bekanntem Leitvermögen übergossen, einigemal umgeschüttelt und gemessen. Man läßt absetzen, erneuert das Wasser und mißt wieder, bis konstantes Leitvermögen eintritt. Bezeichnet man die gemessene spezifische Leitfähigkeit nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers mit κ , die äquivalente Leitfähigkeit des Anions resp. Kations mit Λ_A resp. Λ_K , so ist die Äquivalentkonzentration pro Liter $\frac{\Lambda_A + \Lambda_K}{1000 \kappa}$.

Diese Formel gilt unter der Voraussetzung, daß das Salz vollständig in Ionen zerfallen und nicht hydrolysiert ist. Bei Stoffen, die sich langsam lösen, muß die zur Sättigung erforderliche Zeit experimentell ermittelt werden²⁾).

Titration von Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsbestimmung (Kohlrausch). Setzt man zu einer gelösten Base portionsweise eine Säure hinzu, so wird die spezifische Leitfähigkeit zunächst abnehmen, weil das rasch wandernde Hydroxylion durch das langsam wandernde Anion der zugesetzten Säure ersetzt wird. Wenn die Base neutralisiert ist, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Säure wieder ein Ansteigen der Leitfähigkeit. Im neutralen Punkt ist die Leitfähigkeit am geringsten. Das Minimum wird noch ausgesprochen, wenn man die Leitfähigkeit des zugesetzten Saureanions in Abzug bringt. Dies ist bei der Titration schwacher Basen (resp. schwacher Säuren), sowie hydrolytisch gespal-

¹⁾ Anwendungen siehe bei Winkelblech, Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 546 (1901), wo Hinweise auf frühere Arbeiten von Walker, Arrhenius, Bredig u. a. Ausführliches bei Lundén (Ahrens Samml. chem. Vorträge, Bd. 14, Heft 1-3 [1908]).

²⁾ Über Ausführung, Vorsichtsmaßregeln und Korrekturen vgl. Kohlrausch u. Dolezalek, Ber. d. Berl. Akad. 1901, 1018; Kohlrausch u. Rose, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 234 (1893); Hulett, daselbst 37, 385 (1901); Bottger, daselbst 46, 521 (1904).

tener Salze unerlässlich, ebenso die Berücksichtigung der Volumzunahme durch das Zusetzen der Säure¹⁾).

Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen. Die experimentelle Technik ist dieselbe wie bei wässrigen Lösungen, nur hat man nicht selten mit wesentlich geringeren Werten zu tun, so daß erstens auf die Reinheit des Lösungsmittels — die ohnehin oft noch schwieriger zu sichern ist als die des Wassers — achten muß, zweitens aber die für sehr hohe Widerstände gegebenen Regeln (S. 515) zu berücksichtigen hat²⁾. (Nachtrag.)

Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzen. Bei solchen sind die Leitfähigkeiten meist recht groß, man muß deshalb Gefäße von kleiner Kapazität (S. 516) und sehr dicke Zuleitungen verwenden³⁾. Im übrigen bleibt die Anordnung dieselbe.

Leitfähigkeitsmessung bei hohen Temperaturen und Drucken. Hierfür ist meist Arbeiten in geschlossenem Apparate, eventuell Druckbombe, erforderlich. Die Konstruktion der Bomben folgt im wesentlichen den in Kap. 8 besprochenen Prinzipien, nur kann die Druckleitung wegfallen, wenn man nicht mit äußerem Überdrucke arbeitet, und man hat isolierte Stromzuführungen anzubringen. Das Meßgefäß muß aus Quarz oder Platin bestehen⁴⁾.

Leitfähigkeit fester Elektrolyte. Hierfür hat man früher meist nur rohe Näherungswerte ermitteln können, da man meist mit Gleichstrommethoden arbeitete. Erst in neuerer Zeit wurde die Arbeitsweise für genaue Messungen ausgebildet. Die wesentliche Schwierigkeit liegt in der Herstellung eines völlig widerstandsfreien Kontaktes mit den Elektroden⁵⁾.

¹⁾ Literatur und Arbeitsweise bei Kolthoff, Konduktometr. Titrationsen. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff.

²⁾ Literatur bei Walden, Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924

³⁾ Literatur: Außer den in der folgenden Anmerkung u. S. 578, Anm. 1 genannten Arbeiten vgl. R. Lorenz: Die Elektrolyse geschmolzener Salze Halle 1905; ferner Aten, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 653 (1909), 73, 578 (1910); K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 338 (1906); K. Arndt u. Gessler, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 662 (1908)

⁴⁾ Vgl. Noyes u. Coolidge, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 323 (1903). Weitere Literatur bei Walden, Leitvermögen der Lösungen. Leipzig 1924 Akad. Verlagsgesellsch.); F. M. Jaeger, Physikochem. Messungen b. hohen Temperaturen (Groningen 1913); Jaeger u. Kapma, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 113, 27 (1920); Koerber, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 212 (1909); Cohen u. Schut, Piezochemie (Leipzig, Akad. Verlagsgesellsch.).

⁵⁾ Vgl. Benrath, Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 693 (1908), 99, 57 (1920); Baedeker, Ann. d. Phys. (4) 22, 758, (1907), 29, 566 (1909); Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie 116, 549 (1912); Tubandt, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 513 u. 543 (1914); Sandonnini, Gazz. 50, 289 (1920).

Die Bestimmung des Widerstandes von Elementen und Elektrolysezellen kann im allgemeinen genau ebenso erfolgen wie die von sonstigen Elektrolyten, da die dauernden Ströme des Elementes auf das Telephon keinen Einfluß haben. Besser ist es, zwei gleiche Elemente gegeneinander zu schalten, da dann jeder Dauerstrom vermieden ist. Eine Brückenschaltung, in der Dauerströme vollständig vermieden sind, ist, nach einem Prinzip von Nernst, auf S. 500 beschrieben. Die Kondensatoren stellt man sich aus Stanniol und heiß (bei etwa 140°) paraffiniertem Papier her. Die innere Einrichtung ist schematisch in Fig. 403 abgebildet, wo die ausgezogenen Linien Stanniol, die punktierten Papier bedeuten. Das Ganze wird zwischen zwei Brettchen mittels Schrauben zusammengepreßt. Jeder Kondensator enthält etwa 200 Quadratdezimeter Stanniol¹⁾.



Fig. 403.

Das gleiche erlaubt für Elektrolysezellen die Schaltung von Baborovsky²⁾, bei der die Zelle, statt zwischen *a* und *b*, zwischen *c* und *d* liegt und eine Primärbatterie mit *d* direkt, mit *a* durch einen Ballastwiderstand verbunden ist, während parallel *ac*, wenn nötig, ein kleiner Kondensator liegt³⁾.

Handelt es sich nur um den Widerstand des arbeitenden Elementes, so wählt man die Anordnung von Mance (S. 499).

Die Verwendung von Elektronenröhren für physikalisch-chemische Messungen⁴⁾

Die in der Technik der drahtlosen Telegraphie ausgearbeiteten Elektronenröhren sind für folgende Messungen verwendbar:

- A) 1. Als Verstärkungsrohren („Elektronenrelais“) für schwache Wechselströme bei Leitfähigkeitsmessungen;
2. Als Verstärkungsrohren für schwache Gleichströme;
3. Als Gleichrichterrohren unter gleichzeitiger Verstärkung zur galvanometrischen Messung von Wechselströmen.

¹⁾ Man kann auch die kleinen Telephonkondensatoren zu etwa 0,5 Mikrofarad gut verwenden

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 465 (1905).

³⁾ Siehe auch A. Eucken, Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 72 (1907); Block, ebenda 58, 444 (1907), wo allgemeine Diskussion und Literatur.

⁴⁾ Es werden nur die Grundlagen der Methode und einige im Praktikum bewährte einfache Schaltungen gegeben. Literatur: H. Barkhausen, „Elektronenröhren. S. Hirzel. Leipzig 1924; H. G. Möller, „Elektronenröhren und ihre Anwendungen. Samml. Vieweg. Bd. 49.

B) Als Schwingungserzeuger:

1. zur Kapazitätsmessung (Dielektrizitätskonstante, kleinste Änderungen der DEC; oder kleinste Entfernungsänderungen durch Ausdehnung, Kontraktion);
2. zur Messung von Selbstinduktionen (z. B. Messung von magnetischen Permeabilitäten).

A.

Kurze Angaben über Bau und Wesen der Röhren und ihre Verstärkungswirkung. Die Röhre (Fig. 404) besteht aus einem sehr gut evakuierten, glühlampenbirnenähnlichen Gefäß, in welches mindestens drei Elektroden eingeführt sind: ein Heizfaden (Gluhdraht), eine plattenförmige und — meist zwischen beiden — eine gitterförmige Elektrode. Ersterer ist Kathode, die Platte Anode eines geschlossenen elektrischen Kreises, der eine Batterie enthält.

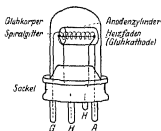


Fig. 404.

Von dem Gluhdraht werden Elektronen ausgesandt. Als Gluhdraht finden Wolfram- (hohe Gluhtemperatur) oder Wehneltkathoden oder mit Thoriumbeschlag versehene Wolframfaden (bei den beiden letzteren niedrige Gluhtemperatur) Verwendung. Die Elektronen werden durch

eine konstante, von einer Hochspannungselementbatterie oder einer guten Trockenbatterie (gute Isolierung gegen Erde erforderlich) gelieferte Spannung gegen eine als Blech oder besser als Zylinder dem Draht gegenüberstehende Elektrode (Anode) beschleunigt. Es ist sehr gute Isolation zwischen den Elektroden erforderlich¹⁾. Der Heizstrom muß aus einer guten Batterie entnommen werden, ein kleiner Vorschaltwiderstand gestattet die langsame Spannungsänderung der Heizbatterie zu kompensieren (eventuell Verwendung eines Nernstschen Eisenwiderstandes).

Es fließt also ein Elektronenstrom durch die Röhre, der Anoden- oder Emissionsstrom, zunächst nicht merklich behindert²⁾ durch die im

¹⁾ Deshalb sind viele von manchen neuen Gesellschaften hergestellte Röhren minderwertig oder unbrauchbar. Für höchste Isolation bei Gleichstromverstärkung: Siemens u. Halske, Röhren mit hochisoliertem Gitter.

²⁾ Durch die auf die Drähte des Gitters auffallenden Elektronen wird das Gitter negativ aufgeladen. Die Aufladung kann durch Verbindung des Gitters mit der Kathode eventuell über einen großen Widerstand (siehe S. 549) vermieden werden (Fig. 413 · W').

Vakuumstromkreis liegende gitterförmige Elektrode. Erteilt man dieser aber eine Spannung, so wird der Elektronenstrom durch das nun zwischen Gitter und Kathode liegende elektrische Feld beeinflusst. Ist die Ladung des Gitters negativ, so wird der Elektronenstrom gebremst, der Anodenstrom also geschwächt, während eine positive Ladung (z. B. durch Verbindung mit dem positiven Pol einer Batterie — einfache statische Aufladung genügt nicht) den entgegengesetzten Einfluß, eine Verstärkung des Anodenstroms (bezüglich dieser Gleichrichtung siehe S. 548) bewirkt. Den Verlauf der Änderung des Anodenstroms als Funktion des Gitterpotentials

nennt man die Charakteristik der Röhre. Diese zeigt, daß bei passend gewählten elektrischen Größen, nämlich Anodenspannung, Heizstromstärke und Gitterspannung, welche für jede Röhre, mindestens aber für jede Rohrentype¹⁾ durch Aufnahme der Charakteristik festzu-

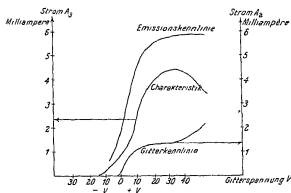


Fig. 405.

legen sind, eine ganz geringfügige Änderung des Gitterpotentials eine sehr große Änderung des Anodenstromes bedingen kann. Hierauf beruhen zunächst alle Anwendungen der Röhre als Verstärker.

Fig. 405 gibt eine Charakteristik einer Röhre, welche mit einer Schaltung nach Fig. 406 aufgenommen wird; letztere ist nach den Bezeichnungen ohne weiteres verständlich. Man variiert die Größe und das Vorzeichen der Gitterspannung V , von negativen zu positiven Werten übergehend, bei konstant gehaltenem Heizstrom und Anodenspannung und mißt mit A_3 den Anodenstrom „Charakteristik“. Gleichzeitig liest man an A_2 den Gitterstrom, „Gitterkennlinie“, ab, welcher bei positivem (und ganz schwach negativem, etwa -1 Volt) Gitterpotential fließt (dadurch zustande kommend, daß ein Teil der von K kommenden Elektronen auf die Gitterdrähte trifft). Die Summe von „Charakteristik“ und „Gitterkennlinie“ gibt den gesamten Emissionsstrom, die „Emissionskennlinie“ (siehe Fig. 405).

¹⁾ Bestimmend sind sämtliche geometrische Abmessungen und die Höhe des Vakuums der Röhren.

Die Form der Charakteristik hängt wesentlich von der Höhe der Anodenspannung ab. Die Verstärkerwirkung ist um so größer, je steiler der Verlauf der Charakteristik ist: „Steilheit der Röhre“.

Aber auch die Eigenschaft, als Schwingungsgenerator für Schwingungen beliebiger Frequenz zu dienen, folgt direkt hieraus. Hierzu verbindet man die Röhre mit einem „Schwingungskreis“. Hierunter versteht man einen aus Spule

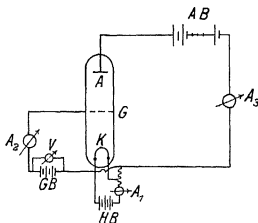


Fig. 406.

HB Heizbatterie des Glühfadens

AB Anodenbatterie

GB Gitterbatterie

A₁ Amperemeter für Heizstrom

A₂ Amperemeter (oder Galvanometer) für Gitterstrom (Empfindlichkeit etwa $10^{-2} - 10^{-4}$ Amp.)

V Voltmeter für Gitterspannung

A₃ Amperemeter oder Galvanometer für Anodenstrom (Empfindlichkeit etwa $10^{-2} - 10^{-4}$ Amp.)

und Kondensator bestehenden elektrischen Stromkreis. Erzeugt man in diesem einen Induktionsstoß, so entsteht in ihm eine Schwingung, welche je nach dem Widerstand des Kreises mehr oder weniger schnell abnimmt. Die Frequenz dieser Schwingung ist nur von den beiden elektrischen Größen: Selbstinduktion der Spule und Kapazität des Kondensators gegeben entsprechend der Thomsonschen Formel

$$\tau = 2\pi\sqrt{LC}; \quad \lambda = 2\pi c\sqrt{LC};$$

Frequenz und Wellenlänge hängen zusammen gemäß

$$c = n \cdot \lambda = \frac{1}{\tau} \lambda$$

wobei c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen ist ($3 \cdot 10^{10}$ cm pro sec).

Die Wellenlänge λ erhält man in cm, wenn Selbstinduktion L und Kapazität C in cm gemessen werden. Die Umrechnung erfolgt gemäß:

Selbstinduktion

$$1 \text{ Henry} = 10^9 \text{ cm}$$

$$1 \text{ Millihenry} = 10^6 \text{ cm}$$

$$1 \text{ cm} = 10^{-9} \text{ Millihenry}$$

Kapazität

$$1 \text{ Farad} = 9 \cdot 10^{11} \text{ cm}$$

$$1 \text{ Mikrofarad} = 9 \times 10^5 \text{ cm}$$

$$1 \text{ cm} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-5} \text{ Mikrofarad}$$

Die Kapazität eines Plattenkondensators, welcher aus n Metallplatten, abwechselnd mit dielektrischen Schichten besteht, berechnet

sich zu $C = \frac{\epsilon \times F \times (n-1)}{4\pi d}$, worin F die Fläche einer Belegung, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums, und d seine Dicke bedeutet. F in cm^2 und d in cm gemessen, ergibt C in cm .

Drehkondensatoren der üblichen Handelsausführung haben 1000–2000 cm Kapazität, variabel zwischen diesem Maximalwert und fast Null (Bezugsquelle alle Firmen der drahtlosen Telegraphie).

Feste Kondensatoren mit verlustfreiem, besonders gutem Glas als Dielektrikum liefern Schott u. Gen, Jena, als „Minos-Kondensatoren“ (Größe 100 bis zu 10000 cm und mehr im Handel).

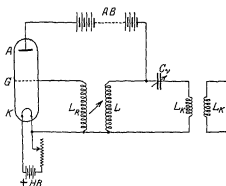


Fig. 407a.

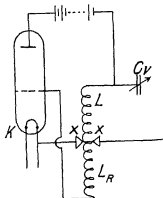


Fig. 407b.

Posttelefonkondensatoren (für Spannungen < 100 Volt) sind käuflich in der Größenordnung von 0,5, 1, 2 Mikrofara.

Die Selbstinduktion einer Spule der Länge l und des Radius r , bestehend aus N Windungen, berechnet sich in cm aus

$$L = 4\pi^2 N^2 \left(\sqrt{l^2 + r^2} - r \right) \frac{r^2}{l^3}.$$

Ist die Länge der Spule l sehr groß gegenüber ihrem Halbmesser r , so ist $L = l \cdot A^2$, wo A die Länge des Drahtes ist, welcher auf einen cm der Spule aufgewickelt ist. Meist genügt baumwollisolierter Kupferdraht von 0,5 mm Durchmesser, auf Papp- oder Glasrohr gewickelt.

Prinzipielle Schaltung für die Schwingungserzeugung mit der Röhre („Sender“¹⁾). (Fig. 407a.) $LC_r L_K$ ist ein solcher Schwingungskreis,

¹⁾ Im folgenden sind für die Anodenbatterie und die Heizbatterie stets solche Spannungen zu wählen, welche die Lieferfirma der Röhren als normal angibt. Geringe (etwa $1\frac{1}{2}$ fach) Überschreitungen der Anodenspannung sind erlaubt, manchmal erforderlich.

welcher in dem Anodenstromkreis einer Röhre eingeschaltet ist. Das Gitter der Röhre ist über eine Selbstinduktion L_R mit der Kathode verbunden, die Selbstinduktion L_R ist variabel magnetisch gekoppelt mit der Induktionsspule L des Schwingungskreises. Eine Änderung der Koppelung, mit der eine mehr oder weniger große Änderung der Wellenlänge der erzeugten Schwingung einhergeht, erreicht man:

1. durch Abstandsänderung der beiden Spulen L und L_R ;
2. durch Neigung der Spulenachsen gegeneinander (Drehvariometer);

3. durch Schaltung Fig. 407 b (an Stelle von Fig. 407 a), wobei der variable Kontakt x an der durchgewickelten Spule LL_R verschoben wird.

LL_R wird in der Art eines Schieberheostaten gebaut, mit Kupferdrahtwindungen. Diese Anordnung ist besonders bequem zur Einstellung von Schwingungen. — Stromänderungen werden im Schwingungskreis Spannungsschwankungen an den Enden der Spule L_R , also am Gitter bewirken, welche ihrerseits Änderungen der Anodenstromstärke hervorrufen. Diese Änderungen des Anodenstromes erzeugen aber wieder Stromschwankungen in der Schwingungskreissspule, worauf sich das Spiel von neuem wiederholt, d. h. es entsteht eine dauernde Schwingung. Der primäre Anstoß des Schwingungskreises erfolgt durch die Einschaltung des Anodenstroms. Das Tempo, oder die Frequenz der Übertragung über L_R , das Gitter, den Elektronenstrom auf den Schwingungskreis zurück, den man mit Rückkopplung bezeichnet, ist gegeben durch die Eigenschwingungsdauer oder Eigenperiode des Schwingungskreises. Es entsteht also eine ungedämpfte kontinuierliche Schwingung in LC_V , welche über die Koppelungsspulen $L_K L_X$ auf irgendein elektrisches System übertragen werden kann.

Intensive Schwingungen erreicht man leicht mit kleinen (einige Watt Leistung) „Senderröhren“ der drahtlosen Telegraphie (Lieferfirma vor allem Telefunken, Berlin). Meist genügen aber auch gute Verstärker- röhren. Erzielt man mit einer Röhre keine Schwingungen, so probiere man eine andere. Oft gelingt es sofort durch Parallelschalten zweier Röhren. Den Nachweis, ob eine Röhre schwingt, d. h. ob eine Schwingung im Kreise LC vorhanden ist, führt man z. B. mit einer Neonröhre oder mit einem kleinen Glühlämpchen, welches an die beiden Enden einer Spule aus einigen Windungen gelegt ist, die man in die Nähe von L bringt. Bequem ist ein „Wellenmesser“, welcher auch die Größe der Wellenlänge angibt (Telefunken-Berlin, Huth-Berlin, Dr. Seibt-Berlin und viele andere Firmen). Ferner durch induktive Koppelung eines

Empfängers (siehe folgenden Abschnitt) mit dem Sender (siehe auch weiter unten „Schwebungsmethode“).

Prinzipielle Schaltung für den Schwingungsnachweis mit der Röhre („Empfänger“). (Fig. 408.) In den Anodenstromkreis wird ein Telephon geschaltet (hochohmiges Telephon). Das Gitter der Röhre ist mit einem Kondensator (es genügt ein kleiner Glimmerkondensator der Größenordnung 1000 cm, sogenannter „Blockkondensator“) verbunden, dessen mit dem Gitter verbundene Belegung sich negativ auflädt durch die von K auftreffenden Elektronen. Durch die induktive Kopplung L wird ein Wechselstrom dem Gitter zugeführt, indem

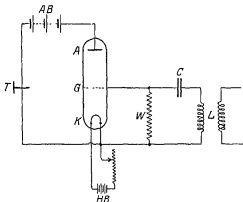


Fig. 408.

die mit dem Gitter direkt verbundene Belegung sich durch Influenz abwechselnd positiv oder negativ auflädt, also den Elektronenstrom (Anodenstrom) — in ganz gleicher Weise wie oben — abwechselnd schwächt und verstärkt. Die Schwankungen des Anodenstroms setzen, wenn sie nicht zu hohe Frequenz haben, die Telephonmembran in Bewegung. Der sehr große Widerstand W (Million Ω oder mehr) sorgt dafür, daß die dem Gitter zugeführte Aufladung sich über W ausgleicht. Als Widerstand verwendet man „Silitstäbe“ oder für schnelle Versuche Streichholzchen, Bleistiftstriche auf Mattglas. Bezüglich des Nachweises hoher Frequenzen s. u. „Schwebungsmethode“.

Widerstandsmessung von Elektrolyten mit Röhrenverstärker. (Fig. 409)

bis 412.) Die Angaben zur Ausführung dieser schon mehrfach angewandten¹⁾ Methode werden nach R. Lorenz und H. Klauer gegeben.

Der Verstärker — in der in der drahtlosen Telegraphie üblichen Bauart mit Zwischentransformatoren (Fig. 409) — wird in einer normalen

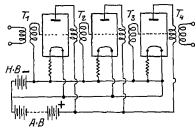


Fig. 409.

¹⁾ Vgl. Adams u. Hall, Journ. Am. Chem. Soc. (1991); vgl. auch S. 505.

Wheastoneschen Brücke an Stelle des Telefons gelegt (Fig. 410). Es ist empfohlen, den einen Pol der Anodenbatterie zu erden. Die spezielle Wirksamkeit des Elektronenröhrenverstärkers macht aus dem breiten Minimum bei Abgleichung der Brücke ein äußerst scharfes Minimum,

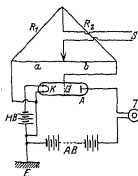


Fig. 410.

so scharf, daß es sogar bei Verschiebung des Brückendrahtes leicht überhört werden kann (Fig. 411): denn die Verstärkung wächst mit abnehmender Lautstärke, und erreicht mit zunehmender Lautstärke einen von der Größe derselben ziemlich unabhängigen Verstärkungswert. Man wird deshalb zuerst „unverstärkt“ eine rohe Festlegung des Minimums vornehmen und dann „verstärkt“ seine Lage genau bestimmen. Fig. 411 gibt die Lautstärkeabhängigkeit von der Brückenabgleichung a) unverstärkt, b) verstärkt. Besondere Sorgfalt ist zur Ab-

gleichung der verschiedenen Brückenarme auf gleiche Selbstinduktion und Kapazität erforderlich: ist diese nicht erreicht, so ist zwar ebenfalls ein Minimum der Lautstärke vorhanden, doch bleibt bei demselben noch eine große absolute Lautstärke zurück (Fig. 412). Da die Abgleichung von Selbstinduktionen Schwierigkeiten macht, sind selbstinduktionsfreie Spulen zu verwenden. Die Kapazitätsausgleichung gelingt mit geeignetem feinvariablen Kondensator leicht¹⁾.

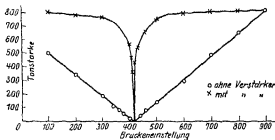


Fig. 411.

Mit blanken Elektroden läßt sich jedoch eine vollständige Auskompensierung der Polarisationskapazität nicht erreichen; es genügt aber bei Platinelektroden $2 \times 1,5 \text{ cm}^2$ in 2,5 cm Abstand eine sehr schwache Platinierung,

die kaum noch mit freiem Auge erkennbar ist, so vollständig, daß die scharfe Einstellung des Minimums möglich ist.

Gleichrichtung schwacher Wechselströme zur galvanometrischen Messung derselben (Wechselstromelektrometer). (Fig. 413.) Benutzt wird eine gut evakuierte Verstärkerröhre mit sehr gut isolierten Elektroden.

¹⁾ Eine ganz einfache Ausführung nach Angaben von A. Magnus siehe Lorenz u. Klauer, Zeitschr. f. angew. Chemie 136, S. 133 (1924).

Der Wechselstrom (eventuell auch schon durch einen Verstärker verstärkt, welcher dann einen Ausgangstransformator [T_4 in Figur 409] haben muß) wird bei \sim zugeführt, und fließt einerseits direkt zum Glühdraht der Röhre, andererseits über einen Blockkondensator C zum Gitter der Röhre. Parallel wird ein großer Widerstand W gelegt (Ausgleich von statischen Ladungen auf dem Gitter). AB ist die gut gegen Erde isolierte Anodenbatterie und C ein Kompensationskreis, in welchem das Spiegelgalvanometer G liegt. Durch CB und den Widerstand R (großer Stöpselrheostat) wird zunächst der Anodenstrom kompensiert, so daß das Galvanometer seine Nullage (oder ungefähr diese) einnimmt. Ein jetzt ankommender Wechselstrom wird (unter gleichzeitiger Verstärkung) durch die Röhre gleichgerichtet, der Gleichstrom überlagert sich über den kompensierten Anodenstrom, das Galvanometer schlägt seiner Stärke entsprechend aus. Wichtig ist vollständige Temperaturkonstanz der Röhre. (Einhüllen derselben.)

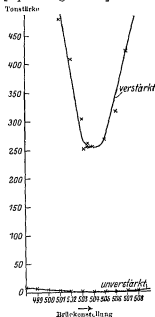


Fig. 412.

Die Kompensation des Anodenstroms ändert sich anfangs (Röhre vor Beginn der Messung längere Zeit brennen lassen), ein langsames Wandern des Galvanometers stört im allgemeinen nicht (Mittelnehmen der Ausschläge); mit guter Anordnung kann man Galvanometerempfindlichkeiten von 10^{-9} Ampere leicht verwenden, oft genügen statt Spiegelgalvanometer auch schon Zeigergalvanometer der Empfindlichkeit $\sim 10^{-7}$ (Hartmann u. Braun, Siemens-Halske).

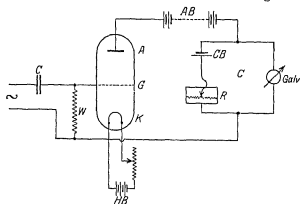


Fig. 413.

Kennt man die Charakteristik der Röhre, so ergibt der Galvanometerausschlag unmittelbar ein Maß für die kleine am Gitter angelegte Wechselspannung. Die Röhre dient also — wie bei vorstehender Anwendung — auch als Voltmeter für kleine Wechselspannungen („Röhrevoltmeter“).

Gleichstromverstärkung (Röhrenelektrometer, Röhrengalvanometer). (Fig. 414, 415.) Zur Verstärkung und galvanometrischen Messung sehr schwacher Ionisations- oder Elektronenströme (Ionisationskammer, Photozellen) dient die Anordnung der Fig. 414¹⁾.

Es wird empfohlen, den Widerstand in der Heizbatterieleitung in zwei symmetrisch liegende Teile W_1 W_2 zu teilen. Die günstigste — nied-

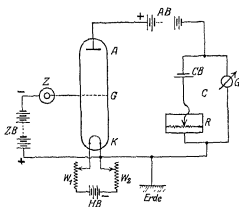


Fig. 414.

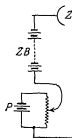


Fig. 415.

rige! — Glühtemperatur ist auszuprobieren. Die Anodenspannung soll nicht zu hoch sein, H. J. u. V. geben nur sieben Volt an.

In der Figur ist Z eine lichtelektrische Zelle (vgl. Optik). Die Kathode der Zelle ist der lichtelektrische Belag, sie ist mit einer Batterie, die für hohe lichtelektrische Empfindlichkeit variabel sein muß (am besten durch Zusatz eines „Potentiometers“ P, Fig. 415), verbunden. Die Anode wird direkt zum Gitter geführt. Die Methode verlangt für hohe Verstärkungszahlen eine sehr gute Isolation des Gitters.

Bezüglich des Kompensationskreises und anderer Angaben siehe vorstehende Angabe (Gleichrichtung schwacher Wechselströme).

Siemens-Halske liefert fertige Verstärkeranordnungen für Gleichströme, z. B. zu Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen.

¹⁾ H. Rosenberg, „Naturwissenschaften“. 1921. Heft 19 u. 20 und K. W. Haußer, R. Jaeger u. W. Vahle, „Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem Siemens Konzern“. II. Bd. 1922. S. 325–330.

B.

Die wesentlichsten Vorteile der Schwingungserzeugung durch Elektronenröhren sind die folgenden:

1. Die Methode liefert eine ungedämpfte sinusförmige Welle, also einen gut definierten und in sich gleichmäßigen Wechselstrom.

2. Es sind alle Frequenzen von tiefster Hörbarkeitsfrequenz an aufwärts bis zu etwa 10^8 leicht, mit besonderen Anordnungen bis zu 10^{10} Schwingungen per Sekunde herstellbar.

3. Die Variation der Frequenz gibt die Möglichkeit, die Gebiete anomaler Dispersion für den elektrischen Brechnungsexponenten, die für die physiko-chemische Theorie der Moleküle grundlegend ist, von Punkt zu Punkt zu untersuchen.

4. Man kann eine Flüssigkeitszelle in einem Sinusstromkreis auffassen als eine Kapazität mit Ohmschem Widerstand in Serie. Durch die Polarisierung steigt der Widerstand ω auf $\omega^1 = \omega + \delta\omega$, die Kapazität der Zelle auf $C^1 = C \left(1 + \frac{1}{\nu^2 C C_p \omega^2} \right)$. Die Polarisationskapazität C_p hängt von der Frequenz der Schwingungen ν ab, ω ist der spezifische Widerstand. Je größer ν , desto kleiner wird das Zusatzglied, also desto mehr $C^1 \approx C$.

5. Das Verhältnis Verschiebungsstrom: Leitungsstrom wächst mit der Frequenz ν ; je größer diese, desto mehr eliminiert sich automatisch die Leitfähigkeit.

6. Die Empfindlichkeit der Methode ist bezüglich des Nachweises sehr kleiner Änderungen der D.E.C. eine außerordentlich hohe (s. u.).

Die Röhren als Schwingungserzeuger zur Messung von Kapazitäten und Selbstinduktionen findet Anwendung zur Untersuchung folgender physikalisch-chemischen Probleme: absolute oder relative Messung der Dielektrizitätskonstanten von gasförmigen, flüssigen und festen Körpern; Änderung der DEC durch Beeinflussung des Mediums (Temperatur, Druck, Belichtung, elektrische Felder); Prüfung der Clausius-Mossottischen Formel; Nachweis des Dipolcharakters der Moleküle der Substanz; Untersuchung der elektrischen Dispersion und Absorption der Substanz; Messung von magnetischen Suszeptibilitäten.

Die Messung kann in allen Fällen nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden. I. Methode: Man bestimmt die Änderung der Wellenlänge des Schwingungskreises, welche durch Einbringung der zu untersuchenden Substanz in den Kondensator (bzw. bei magnetischen Messungen in die Selbstinduktion) auftritt, durch Vergleich mit einem

zweiten Schwingungskreis meßbar variabler Wellenlänge („Wellenmesser“) oder konstant gehaltener Wellenlänge nach der „Schwebungsmethode“. Im ersten Fall erhält man aus der Bestimmung der ursprünglichen Wellenlänge des Meßkreises $\lambda_0 = 2\pi c \sqrt{L_0 C_0}$ und der geänderten Wellenlänge $\lambda_1 = 2\pi c \sqrt{L_1 C_1}$, bei Konstanthaltung einer der beiden Größen L (Selbstinduktion) oder C (Kapazität) die Änderung der anderen (c ist die Lichtgeschwindigkeit 3×10^{10} cm/sec). Die zweite, wesentlich empfindlichere „Schwebungsmethode“ beruht auf folgender Erscheinung: Werden zwei Schwingungskreise gleicher Hochfrequenz mit einem gewöhnlichen Niederfrequenztelefon gekoppelt, so

tritt in diesem ein Ton nicht auf. Wird dagegen der eine Schwingungskreis durch Änderung seiner Wellenlänge ein wenig verstimmt, so entsteht im Telefon ein Ton, dessen Frequenz gleich der Differenz der Frequenzen der beiden Schwingungskreise ist: das Telefon spricht auf die Schwebungen der beiden hochfrequenten Schwingungen, welche einen Wechselstrom niederer Frequenz darstellen, an.

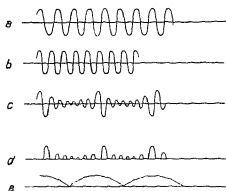


Fig. 416.

Schwebungsmethode. Das Prinzip des Schwebungsempfangs ergibt sich aus folgenden schematischen Figuren: Fig. 416a stelle eine Hochfrequenz dar, welche zu hoch ist, als daß das Telefon auf sie ansprechen kann. Die Schwingungszahl pro Sekunde sei n_1 . C ist eine andere Frequenz der etwas anderen Schwingungszahl n_2 . Wirken beide auf einen Telephonkreis (siehe Fig. 417), so werden in diesem Schwingungen durch die Interferenz der beiden Schwingungen auftreten (Fig. 416c). Dieser Wechselstrom der niederen Frequenz $n_1 - n_2$ wird im Detektor gleichgerichtet (Fig. 416d) und erzeugt im Telefon gemittelte Stromstöße (Fig. 416e).

Prinzipielle Schaltung (Fig. 417): Die beiden Schwingungskreise I und II werden von den beiden Röhren R_1, R_2 getrennt erregt, so daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen. Beide sind durch die Spulen S_1 und S_2 mit dem Telefon gekoppelt, welches auf die durch den Detektor D gleichgerichtete Schwebungsfrequenz anspricht. Je größer die Frequenzdifferenz zwischen I und II ist, desto höher ist der Schwebungs-

ton. Ist I der Meßkreis, so wird die durch Einbringung der zu untersuchenden Substanz in dem Kondensator hervorgerufene Schwebung rückgängig gemacht entweder durch Variation der geeichten Kapazität im Schwingungskreis II oder unter Konstanthaltung der Frequenz in II durch Änderung der Kapazität eines zweiten zum Meßkondensator C_M in I so parallel geschalteten, geeichten variablen Kondensators C_V (Fig. 418), daß sowohl eine Vergrößerung wie eine Verkleinerung des Meßkondensators durch die Untersuchungssubstanz kompensiert werden kann.

Thermoelement zum Schwingungsnachweis. Eine andere Methode des Schwingungsnachweises besteht in der

Messung mit dem Thermoelement. Man koppelt mit dem Schwingungskreis, in welchem der Meßkondensator sich befindet, einen sogenannten aperiodischen Kreis, welcher aus einigen Windungen Kupferdraht besteht, welche über das Thermoelement geschlossen sind.

Die Herstellung des Thermoelements (vgl. auch Kap. 18) kann leicht selbst ausgeführt werden. Vorteilhaft ist die Anordnung von Brandes. In einem Glasrohr Fig. 419 (nach Art der Glühlampensockel etwa hergestellt) sind vier Platindrähte eingeschmolzen, deren zwei mit einem Eisendraht

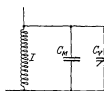


Fig. 418.

verbunden werden; die beiden anderen verbindet man mit einem Konstantandraht derart, daß dieser in einer festen Schlinge um den Eisendraht geknotet ist. Andere

Kombinationen sind Silber-Wismut, Konstantan-Manganin. Man verwende möglichst dünne Drähte (Haardrähte, Durchmesser 0,05 mm oder weniger). Sodann wird das Gefäß bei xx zugeschmolzen (eventuell verwendet man hier einen Schliff), evakuiert und an der Pumpe abgeschmolzen. Mit wenig Übung ist das Element selbst herstellbar.

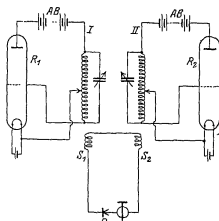


Fig. 417

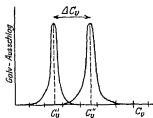


Fig. 419.

Die Meßmethode besteht darin, die Resonanzkurve aufzunehmen. Der Strom im aperiodischen Kreis ist am größten, wenn im Meßkreis (siehe Fig. 423, S. 556) maximaler Strom fließt: wenn die Wellenlänge der Meßkreisschwingung gleich („in Resonanz“) ist mit der Schwingung des Senders. Durch kleine Veränderungen des variablen Kondensators erhält man eine Resonanzkurve (Fig. 420). C_v ist ein geeichter Kondensator. Einbringung des zu untersuchenden Dielektrikums mit der D.E.C. ε in C_M ändert dessen Kapazität, die Änderung wird durch die C_v -Variation rückgängig gemacht, d. h. C_v solange variiert, bis wieder Resonanzlage erreicht ist; dann ist $C_v + C_M = C_v'' + \varepsilon C_M$,

also $\Delta C^v = (\varepsilon - 1) C_M$.

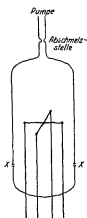


Fig. 420.

II. Methode. Es wird nur ein Schwingungskreis benötigt, die Änderung der Kapazität wird an der Änderung des Anodenstromes erkannt, und diese durch Variation des zum Meßkondensator parallel gelegten geeichten Abgleichkondensators rückgängig gemacht.

Als typische Anordnung für die erste Methode sei auf die von J. Herweg beschriebene und vielfach erprobte hingewiesen¹⁾.

Welche Röhrenart man verwendet, wird von den speziellen Bedingungen abhängig sein. Wesentlich ist die erforderliche Leistung: Je größer die Dämpfung im Meßkreis ist — Bestimmung der D.E.C. von schlecht isolierenden Flüssigkeiten —, desto größere Röhrentypen müssen verwendet werden, da Röhren mit kleiner Leistung bei stärkerer Belastung und Dämpfung nicht (oder nicht genügend regelmäßig) schwingen. Eine Anordnung für große Energie hat W. Graffunder ausgearbeitet unter Benutzung von 75-Watt-Senderöhren (Parallelschaltung mehrerer Röhren ist stets — auch bei Verwendung kleiner Typen — empfehlenswert) und gleichgerichteten Wechselstrom als Anodenstrom²⁾.

Über die Erzeugung sehr kurzer Wellen konstanter Wellenlänge mit Röhren siehe Barkhausen und Kurz, Physik. Zeitschrift 1919.

Erzeugung hörbarer Frequenzen mit dem Röhrensender. (Fig. 421.)

Die Schaltung ist prinzipiell dieselbe wie zur Erzeugung hochfrequenter Schwingungen. Statt der dabei verwendeten kleinen Selbstinduktionsspulen verwendet man einen Transformator mit Eisenkern T , z. B. einen normalen Transformator der Niederfrequenzverstärker von Telefunken. Als Röhre genügt eine gute Verstärkerröhre, welche nicht

¹⁾ Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 21 572 (1919).

²⁾ Ann. d. Phys. 70, 225 (1923).

zu stark geheizt werden darf (Widerstand im Kathodenheizstromkreis; Ausprobieren der günstigsten Stromstärke erforderlich). Die Schaltungsskizze gibt eine leicht herstellbare Anordnung. Die Rückkopplungsspule R ist die 15000-Windungsspule, die Selbstinduktion L des Schwingungskreises die 60000-Windungsspule des genannten Transformators. Als variabler Drehkondensator C_v genügt eine normale Type von etwa 2000 cm maximaler Kapazität. Bei \sim wird der Wechselstrom abgenommen. Zur Einstellung der Schwingungen und Prüfung schaltet man bei \sim ein Telefon ein. Die Anordnung ist sehr leicht herzustellen.

Nernstsche Brückenmethode mit Röhrensender. Die normale Schaltung der Nernstschen Brücke ist ohne weiteres verwendbar. An Stelle des Induktorkreises oder des Teslagenerators tritt der Röhrensender für hochfrequente oder niederfrequente Schwingungen. Zum Abhören verwendet man einen Röhrenempfänger mit Überlagerung (Telephon) oder Gleichrichtung (Galvanometer) oder bei niederfrequentem Betrieb ein Telefon direkt oder unter Zwischenschaltung eines Verstärkers, in gleicher Weise wie bei der Verwendung des Verstärkers zur Widerstandsmessung von Elektrolyten in der Wheatstoneschen Brückenschaltung.

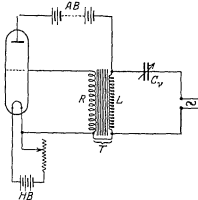


Fig. 421

Messungen mit ungedämpften Schwingungen sehr hoher Frequenz. Hier soll noch eine erprobte Methode besprochen werden, Wellenlangen von einigen Meter Länge (Schwingungen etwa 10^8 pro Sekunde) für Messungen von Dielektrizitätskonstanten, Leitfähigkeiten u. a. zu erzeugen, während die oben angegebenen Schaltungen erst von etwa 100 m Wellenlänge an aufwärts brauchbar sind.

Erzeugung der Schwingungen. Zwei Methoden sind besonders zu empfehlen: die von Holborn¹⁾ und die von L. Bergmann²⁾. Erstere sei beschrieben, weil sie besonders für DEC-Messungen von Elektrolytlösungen von P. Walden³⁾ in Gemeinschaft mit H. Ulich und O. Werner erprobt ist. Zu Erreichung kurzer Wellen muß gemäß $\lambda = 2\pi\sqrt{L \cdot C}$ sowohl L wie C sehr klein sein. Man verwendet keinen äußeren Schwingungskreis, sondern nur die Kapazität der Röhren selbst

¹⁾ Zeitschr. f. Physik, 6, 328 (1921).

²⁾ Ann. d. Phys. 67, 13 (1922)

³⁾ P. Walden, H. Ulich, O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chem. (1925).

und die Kapazität und Selbstinduktion der äußeren Zuleitungen zur Röhre, in deren Länge und gegenseitigen Lage auch die Rückkopplung liegt. Die Variation der Wellenlänge erfolgt durch Änderung der Länge der

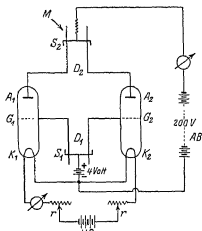


Fig. 422a.

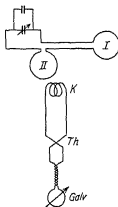


Fig. 422b.

Zuleitungen, welche als glatte, gerade Drähte (Kupfer, etwa 2 mm Durchmesser) geführt sind. AGK (Fig. 422a) sind zwei Röhren (empfohlen Telefunken RS 1 II, aber auch andere Typen von etwa 10 Watt Leistung brauchbar), AB ¹⁾ eine gute Akkumulatorenbatterie (100 Milliampere Belastung), HB Heizbatterie, r zwei symmetrisch geschaltete Vorschaltwiderstände, D_1D_2 zwei parallele Drähte, isoliert gehalten (2 cm Abstand), S_1S_2 zwei Schlitten (Kupferbügel) an beweglichen Drahten. Der Schwingungskreis ist: $AGD_1S_1D_1G_2A_2D_2S_2D_2$.

Meßkreis (Fig. 422b): Dieser wird induktiv bei M gekoppelt durch Nähern der Schleife I an S_2D_2 . Der Meßkreis besteht (nach Walden) aus

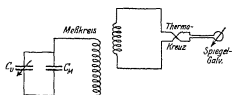


Fig. 423.

zwei Drahtschleifen I und II und dem Meßkondensator (sehr kleines Gefäß, etwa wie bei Drude). Die Wellenlänge hängt von den Dimensionen dieses Kreises ab.

Nachweis der Schwingungen (Fig. 423): Ein aperiodischer Kreis mit Thermokreuz

¹⁾ Empfohlen sei die Röhren ohne Sockel zu beziehen und alle Zuleitungen unmittelbar an der Röhre anzulöten und frei abzuführen: Verkleinerung der Kapazität und Vermeidung von Isolationsfehlern (Dampfungsverluste).

(s. o.) ist durch K mit dem Meßkreis induktiv gekoppelt. Man verfährt nach S. 554 (Thermoelement zum Schwingungsnachweis).

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von Lösungen. Die Selbstinduktion einer Spule hängt von der Suszeptibilität des im Wicklungsraum befindlichen Mediums ab. Man verwendet irgendeine der oben gegebenen Schwingungsanordnungen. Statt des „Meßkondensators“ wird eine „Meßspule“ verwendet. Diese kann leicht so hergestellt werden, daß der Spulendraht auf ein Becherglas gewickelt wird. Benutzt man eine Schwebungsmethode, so wird zunächst mit Luftfüllung abgeglichen. Ersetzen der Luft durch die zu untersuchende Flüssigkeit ändert die Selbstinduktion der Spule, damit die Wellenlänge des Kreises. Man kompensiert durch Änderung einer geeichten Kapazität oder durch ein geeichtetes Selbstinduktionsvariometer oder nach einer anderen der genannten Methoden.

Dielektrizitätskonstante.

Die elektrostatische Kapazität eines Kondensators ist abhängig von den geometrischen Dimensionen der sich gegenüberliegenden Metallplatten und der Natur des zwischen ihnen befindlichen „Dielektrikums“. Diese wird definiert durch die Dielektrizitätskonstante (D.E.C.).

Die D.E.C. ist eine Zahl, welche das Verhältnis des Kapazitätswertes eines Kondensators mit Vakuum zwischen den Platten (C_0) und mit der Substanz der D.E.C. ϵ zwischen den Platten (C) ist (Fig. 424):

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}.$$

Die D.E.C. des Vakuums wird gleich 1 gesetzt.

Die Kapazität eines aus zwei gegenüberliegenden Platten der gesamten Oberfläche F bestehenden Kondensators mit dem Dielektrikum der Dicke d und der D.E.C. ϵ ist in cm

$$C = \frac{\epsilon \cdot F}{4 \pi d}.$$

Serien- und Parallelschaltung von Kondensatoren. Serien (oder hintereinandergeschaltete) Kondensatoren der Größen $C_1 C_2 C_3$ haben die Gesamtkapazität (Fig. 425a)

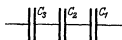


Fig. 425a.

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3}$$

$$C_s = \frac{C_1 C_2 C_3}{C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_3 C_1}.$$

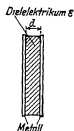


Fig. 424.

Parallelschaltete Kondensatoren der Größen $C_1 C_2 C_3$ haben die Gesamtkapazität (Fig. 425 b)

$$C_p = C_1 + C_2 + C_3.$$

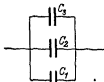


Fig. 425 b.

Es ist C_p kleiner als C_p .

Serienschaltung wird oft verwendet, wenn die Kondensatoren große Spannung aushalten sollen. Man schaltet dann große Kondensatoren hintereinander und erhält eine kleine Kapazität mit großer Durchschlagsfestigkeit.

Kondensatoren variabler Kapazität (hierzu Fig. 426 a—e) werden hergestellt:

a) als Schiebekondensatoren. Zwischen zwei (oder mehrere, allgemein n) in nahem Abstand voneinander fest montierte elektrisch ver-

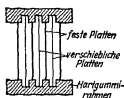


Fig. 426 a.

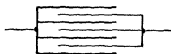


Fig. 426 b.



Fig. 426 c.



Fig. 426 d.

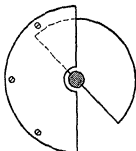


Fig. 426 e.

bundene Metallplatten wird eine zweite (allgemein $n - 1$) Metallplatte eingeschoben (Fig. 426 a und b).

Andere Ausführung: Zwischen zwei Metallplatten, welche die beiden Belegungen einer Kapazität bilden, wird eine Glas- oder Glimmerplatte geschoben. Diese Anordnung gestattet sehr feine Variationen (Fig. 426 c). Nach Belieben kann man Verschiebungsskala oder Feinverstellung anbringen.

b) als Neigungskondensatoren. Zwei in einem Gelenk drehbare Isolierplatten tragen die Belegungen. Die Neigung wird durch eine

Schraube, eventuell mit Skala, verändert. Gut geeignet für sehr feine Kapazitätsvariation (Fig. 426 d).

c) als Drehkondensatoren. Zwischen n mit einander verbundene Halbkreisplatten aus Metall werden $(n-1)$ gleichfalls miteinander verbundene gleichartige Platten durch Drehen des einen Plattensatzes eingeschoben (Fig. 426 e). (Käuflich in jedem Geschäft für Radioapparate.)

Nach der Definition der D.E.C. eignet sich jede Methode zur Messung einer Kapazität auch zur Bestimmung der D.E.C. Man bestimmt den Kapazitätswert eines Kondensators mit und ohne Dielektrikum der D.E.C. ϵ . In letzterem Fall — Luft zwischen den Platten — setzt man die D.E.C. der Luft = 1, was streng genommen nur für das Vakuum gilt. Jedoch weicht die D.E.C. der Luft unter Normalbedingungen erst in der sechsten Stelle von 1 ab.

Wir behandeln zwei Gruppen von Methoden:

1. die Brückenmethoden;
2. die Wellenmethoden.

Flüssigkeiten. Die Brückenmethoden gleichen den Methoden zur Widerstandsmessung in der Gleichstrom- oder Wechselstrombrücke. Man verwendet als Meßinstrument in der Wechselstrombrücke Telephon, Vibrationsgalvanometer, Wattmeter oder eine der oben beschriebenen Schwingungsnachweismethoden; als Stromquelle: Mückeninduktorium, Summer (Siemens u. Halske) oder Röhrengenerator (vgl. Fig. 407 oder 421).

Einfachste Brückenordnung (Fig. 427). C_1 und C_2 sind die zu vergleichenden Kapazitäten. $R_1 R_2$ ist eine Wheatstonesche Brücke (glatter Draht, Einstellung nahe der Mitte) C_1 ist der Meßkondensator, welcher zunächst mit Luft, dann mit dem Medium der D.E.C. ϵ gefüllt ist. C_2 ist ein geeigneter, variierbarer Kondensator. Stromlosigkeit des T-Kreises ist an die Bedingung geknüpft:

$$\frac{C_1 : C_2 = R_2 \cdot R_1}{\epsilon C_1 \cdot C_2 = R_2' \cdot R_1'}$$

$$\epsilon = \frac{C_2' \cdot C_2}{C_1' \cdot C_1}$$

oder:

$$\epsilon = \frac{R_1 \cdot R_2'}{R_2 \cdot R_1'}$$

Bedingung ist, daß das Dielektrikum keine Leitfähigkeit besitzt. Die folgenden Methoden sind auch für (schwach) leitende Dielektrika zu benutzen.



Fig. 427.

Nernstsche Brückenmethode (Fig. 428a—c). R_1, R_2, C_v, C sind die vier Zweige einer Wheatstoneschen Brücke, der bei \sim der Wechselstrom zugeführt wird (Summer oder besser Röhrengenerator s. u.). T ist das Telefon zur Feststellung der Brückenabgleichung.

C_v sei ein variabler, C ein fester Kondensator. C_M ist der „Meß-

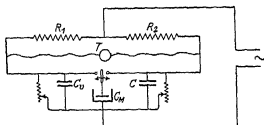


Fig. 428a.

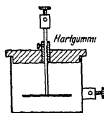


Fig. 428b.

kondensator“, in welchen die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt wird (Fig. 428b).

R_1 und R_2 , desgleichen r, r sind Flüssigkeitswiderstände¹⁾ (selbst-induktionsfrei) nach Art der Fig. 428c. R_1 ist gleich R_2 . Als Flüssigkeit sei empfohlen (Nernst): 121 g Mannit, 41 g Borsäure, 0,06 g KCl in Wasser zu 1000 cm³ gelöst. Man füllt C_M :

1. mit der zu untersuchenden Flüssigkeit der D.E.C. x ;
2. mit einer Flüssigkeit bekannten D.E.C. ε ;
3. mit Luft.

Die Kapazität ist in diesen Fällen

$$C_{Mx} + C_L$$

$$C_{Me} + C_L$$

$$C_{M0} + C_L,$$

wo C_L die Kapazität der Zuleitungen ist.

C_M wird jedesmal zunächst parallel C geschaltet und C_v auf Tonlosigkeit des Telefons eingestellt; sodann wird C_M parallel C_e geschaltet und C_v wiederum bis zur Stromlosigkeit des Telefonzweiges verändert. Die erforderliche Änderung ΔC_v ist gleich der doppelten Kapazität von $C_M + C_L$. So verfährt man mit den drei genannten Beschickungen des Kondensators C_M , die jedesmal erforderlichen Kapazitätsänderungen des Vergleichskondensators seien ΔC_{vL} , ΔC_{vE} , ΔC_{v0} .

¹⁾ Die Buchstaben r fehlen in der Figur, die Widerstände befinden sich links neben C_v und rechts neben C .

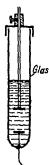


Fig. 428c.

Dann ist:

$$\Delta C_{rL} = C_{M_0} + C_I; \quad \Delta C_{rL} = C_{M_0} \cdot x + C_I; \quad \Delta C_{er} = C_{M_0} \cdot \varepsilon + C_I,$$

hieraus folgt:

$$x = 1 + (\varepsilon - 1) \frac{\Delta C_{er} - \Delta C_{rL}}{\Delta C_{er} - \Delta C_{rL}}.$$

Verwendet man für C_r einen Kondensator der Art Fig. 403 c, so ist die Strecke, welche die Glasplatte zwischen den Metallplatten verschoben wird, direkt ein Maß für die Änderung ΔC_r .

Als Vergleichsflüssigkeit ε wählt man z. B. Metaxylol $\varepsilon = 2,30$, Hexan $\varepsilon = 1,86$, Aceton $\varepsilon = 21$.

(Die Gleichheit von $R_1 = R_2$, die oben vorausgesetzt wurde, prüft man leicht, wenn man die Zweige R_1 und R_2 vertauscht, nachdem die Brücke auf Stromlosigkeit des Telephons abgeglichen ist. Tritt hierbei ein Telephonstrom auf, so verändert man R_1 oder R_2 und C_v so lange, bis das Vertauschen einflußlos ist.)

Der Vorteil der Nernstschen Brücke ist der, daß auch Flüssigkeiten mit merklicher Leitfähigkeit untersucht werden können: Hierzu dienen die Flüssigkeitswiderstände $\tau\tau$, welche parallel zu den Kondensatoren C_v und C liegen: Ist kein gutes Tonminimum durch Variation von C_v zu erreichen, so schaltet man auf der dem Meßkondensator entsprechenden Gegenseite so lange Widerstand aus (durch Nähern der Elektroden Fig. 403 c), bis Tonfreiheit des Telephons erreicht ist.

Wellenmethode (Lecher). Grundlage ist die Maxwellsche Gleichung, daß die Dielektrizitätskonstante gleich dem Quadrat des Brechungsexponenten ist:

$$n^2 = \varepsilon.$$

Diese Beziehung gilt nur für elektromagnetische Wellen großer Wellenlänge.

Der Brechungsexponent eines Mediums gegen Vakuum ist gleich dem reziproken Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten v_M im Medium und v_0 im Vakuum

$$n^2 = \frac{v_0^2}{v_M^2}$$

oder gemäß $v = \nu\lambda$, wo ν die Frequenz der Schwingung ist

$$n^2 = \frac{\lambda_0^2}{\lambda_M^2} = \varepsilon.$$

Die Dielektrizitätskonstante ergibt sich also aus dem Verhältnis der Wellenlänge einer und derselben (d. h. $\nu = \text{konstant}$) elektrischen Schwingung im Vakuum (oder Luft $n = \varepsilon = 1$) und im Medium.

Man benutzt zur Wellenlängenmessung die Fortpflanzung der Schwingung längs parallelen Drähten, wenn diese einmal in Luft, das anderemal in dem Medium, dessen Dielektrizitätskonstante gesucht wird, verlaufen¹⁾.

Folgende Anordnung sei empfohlen (Fig. 429):

S ist die Sekundärspule eines normalen kleinen Induktoriums (etwa 7 cm maximale Funkenlänge; empfohlen Induktorien von A. Pfeiffer, Wetzlar).

Mit den Endklemmen ist durch kurze, dicke Drähte (1 mm Durchmesser) verbunden eine Funkenstrecke F aus Zinkelektroden, etwa 2–3 mm Funkenlänge, 4 mm dicke Elektroden. Die Funkenelektroden liegen an der Primärspule des Teslatransformators T_1T_2 , welche in zwei Teilen gewickelt ist. Sie besteht aus 5 Windungen ($2 \times 2\frac{1}{2}$) von 150 mm

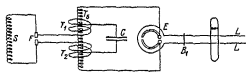


Fig. 429.

Durchmesser aus $2\frac{1}{2}$ mm blankem Kupferdraht. Der Wicklungssinn ergibt sich aus der Figur: die dick gezeichneten Teile liegen über, die dünn gezeichneten unter

dem Kern, welcher die Sekundärspule des Transformators T_2 trägt. Diese letztere ist auf einen paraffingetränkten Holzkörper von 70 mm Durchmesser aus 300 Windungen 0,4 mm isoliertem Draht gewickelt. Die Primärspule wird auf einen stark paraffinierten Pappiring durch kleine Drahtklammern festgebunden.

Die beiden anderen Enden der Primärspule liegen an einer dickwandigen Leidener Flasche C von etwa 100 cm Kapazität, welche isoliert aufgestellt ist. Die Enden der Sekundärspule führen zu einem normalen Blondlotschen Erreger E von etwa 36 cm Halbwellenlänge, bestehend aus zwei Kupferdrahthalbboegen (3 mm Draht, 5 cm Durchmesser) mit kleinen Kugelchen als Elektroden. Die Halbboegen müssen so gefaßt sein, daß der Abstand der Funkenstrecke (etwa 1 mm) fein variierbar ist. Um die Halbboegen liegt in engem (2 mm) Abstand ein Drahtbügel (1 mm Draht), welcher in die beiden Längsdrahte LL fortgeführt ist. Der Blondlot-Erreger wird vorteilhaft in Petroleum eingesetzt.

Die Frequenz der entstehenden Schwingung wird durch die Dimensionen des Blondlot-Erregers gegeben. Die um ihn gelegte Drahtschleife nimmt durch induktive Kopplung die Schwingung auf, welche sich längs den Drähten ausbreitet. Ein Bügel B_1 wird in den ersten

¹⁾ Methode von Lecher, Wied. Ann. d. Physik. 41, 850 (1890), in der von Drude stammenden Modifikation

Knoten der Schwingung über die Drähte gelegt. Eine Glimmröhre (Neonröhren mit Alkaliinnenelektrode von R. Götze, Leipzig) liegt über den Drähten etwa 15 cm hinter B_1 . Mit einem Bügel B_2 fährt man langs den Drähten entlang. In den Knoten leuchtet die Röhre nicht, in den Bäuchen der Schwingung dagegen hell auf. Man mißt die Entfernung der Knoten oder Bauche $e_0 = \frac{1}{2} \lambda_0$ (Mittelnehmen von mehreren aufeinanderfolgenden Knoten). Sodann setzt man statt der Luftdrähte die durch ein Flüssigkeitsgefäß nach Fig. 430a geföhrten Drähte an (kauflich bei E. Leybold, Köln oder F. Köhler, Leipzig) und wiederholt die Messung: man erhält andere Abstände $e = \frac{1}{2} \lambda$, hieraus $\varepsilon = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} = \left(\frac{e_0}{e}\right)^2$. Troglänge für Wasser etwa 20–25 cm, für Petroleum etwa 75 cm.

Man stellt sich die Tröge leicht selbst her, wenn man einen Holz-

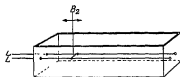


Fig. 430 a.

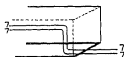


Fig. 430 b.

kasten ($8 \times 8 \times 100$ cm) innen mit Glasstreifen ausfüttert und die Drähte gebogen einföhrt (Fig. 430 b).

Auch diese Methode ist für Flüssigkeiten mit großer Leitfähigkeit zu gebrauchen; je größer die Leitfähigkeit, desto kürzer wird die Strecke, über welche man durch Verschieben des Bügels B_2 noch Aufleuchten bekommt (infolge Absorption der Wellen in der Flüssigkeit).

Feste Körper. Für feste Körper eignen sich die Brückenmethoden:

a) direkt, wenn man den Körper in Plattenform in den Kondensator einsetzt;

b) indirekt, indem man den beliebig gestalteten Körper in den mit Flüssigkeit beschickten Kondensator bringt und die Änderung der D.E.C. hierdurch bestimmt. (Verfahren analog der Pyknometermethode zur Bestimmung spezifischer Gewichte fester Körper.)

Siebzehntes Kapitel

Elektrizitätsmenge und Überföhrungszahl

Die Einheit der Elektrizitätsmenge, das Coulomb, ist nach Kap. 14, S. 400 definiert dadurch, daß ihr ein Gewicht abgeschiedenen Silbers von 0,00111800 g entspricht; d. h. einem g Ag entsprechen 894,46 Cou-

lomb, demnach einem Äquivalent Silber $107,88 \cdot 894,46 = 96,496 \cdot 10^3$ Coulomb. Diese auf rund 0,01 % sichere Zahl nennt man die elektrochemische Äquivalentladung und bezeichnet sie mit F . Sie bedeutet also die universell konstante Elektrizitätsmenge, welche beim Übergang eines Stoffes in den Ionenzustand aufgenommen oder bei dem inversen Vorgange abgegeben wird.

Gewichtsvoltmeter. Elektrizitätsmengen werden demnach durch den (nach dem Faradayschen Gesetz) proportionalen chemischen Umsatz an

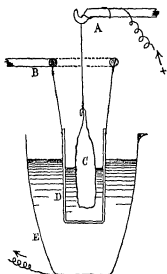


Fig. 431.

den Elektroden der „Voltmeter“ oder „Coulometer“ gemessen¹⁾. Das wichtigste Voltmeter ist das Silbervoltmeter²⁾, weil die gesetzliche Definition des Coulomb auf der Elektrolyse von Silbernitrat beruht. Als Kathode dient meist eine Platinschale oder ein Platintiegel, als Anode eine Platte oder ein Stab von reinem Silber. Um das Abfallen von Anodenteilchen unschädlich zu machen, wird unter der Anode ein von Glasträgern gehaltenes Glasschälchen angebracht.

Vorzuziehen ist der Anodenschutz durch Einhängen der Anode in eine kleine Zylinderzelle aus Porzellan oder Pukallmasse³⁾ (Fig. 431), da an der Anode störende Nebenreaktionen erfolgen. Das Niveau soll außen etwas höher stehen als innen im Diaphragma, was bei engen Poren möglich ist.

Natürlich kann der Anode und Kathode jede beliebige andere Gestalt gegeben werden. Bei schwachen Strömen wird man insbesondere

¹⁾ Gemäß der Definition: Elektrizitätsmenge = Zeit \times Stromstärke ist natürlich auch die Messung als Strom-Zeit-Integral möglich.

²⁾ Vgl. Kahle, Wied. Ann. 67, 1 (1899); Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chem. 1902, Richards, Collins u. Heimrod, daselbst 32, 336 (1900), ferner Washburn u. Bates, Journ. Am. Chem. Soc. 34, 1341 (1912); Bates u. Vinal, ebenda 36, 916 (1914); Bovard u. Hulett, ebenda 39, 1077 (1917); Rosa, Vinal u. MacDaniel, Bull. Bur. of Standards 10, 475 (1914); Elektrotechn. Zeitschr. 35, 789 (1914); Hulett u. Buckner, Tr. Am. El. Soc. 22, 307 (1912); Jaeger u. v. Steinwehr, Zeitschr. f. Instrum. 28, 327, 353 (1908); 35, 225 (1915); v. Steinwehr, ebenda 33, 352 (1913); Eisenreich, Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 643 (1911). Daselbst weitere Literatur.

³⁾ Zu beziehen von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin.

die große Beröhrungslinie Platin-Silber-Luft-Lösung vermeiden und als Kathode ein bis auf den Stiel ganz eingetauchtes Platinblech nehmen, wobei die Flüssigkeit in einem Becherglase enthalten ist.

Die Bedingungen, unter denen die Beziehung zwischen Coulomb und ausgeschiedener Silbermenge festgelegt worden und die daher einzuhalten sind, sind folgende:

„Die Flüssigkeit soll eine Lösung von 20–40 Gewichtsteilen reinen Silbernitrats in 100 Teilen chlorfreien destillierten Wassers sein; sie darf nur so lange benutzt werden, bis im ganzen 3 g Silber auf 100 cm³ der Lösung elektrolytisch ausgeschieden sind.

Die Anode soll, soweit sie in die Flüssigkeit eintaucht, aus reinem Silber bestehen. Die Kathode soll aus Platin bestehen. Übersteigt die auf ihr abgeschiedene Menge Silber 0,1 g auf das Quadratzentimeter, so ist das Silber zu entfernen.

Die Stromdichte soll an der Anode ein Funftel, an der Kathode ein Fünfzigstel Ampere auf das Quadratzentimeter nicht überschreiten.

Vor der Wägung ist die Kathode zunächst mit chlorfreiem destillierten Wasser zu spülen, bis das Waschwasser bei dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure keine Trübung zeigt, alsdann zehn Minuten lang mit destilliertem Wasser von 70–90° auszulaugen und schließlich mit destilliertem Wasser zu spülen. Das letzte Waschwasser darf kalt durch Salzsäure nicht getrübt werden. Die Kathode wird warm getrocknet, bis zur Wägung im Trockengefäß aufbewahrt und nicht früher als zehn Minuten nach der Abkühlung gewogen¹⁾.“

Stellt man den Tiegel nach mehrmaligem Auswaschen mit reinem Wasser über Nacht völlig unter reines Wasser, so kann er dann als ausgewaschen betrachtet werden. Das Silber muß grobe, glänzende Kristalle bilden. Zum Trocknen sehr bequem ist eine kleiner elektrischer Ofen. Der Tiegel darf bis 250° erhitzt werden. Zum Abkühlen im Exsikkator bewahrt man ihn in einem Wägeglas; in diesem wird er gewogen.

Der mittlere Fehler einer Bestimmung, wenn nicht zu kleine Silbermengen gewogen werden (etwa 0,5–1 g) beträgt etwa $\pm 0,03\%$. Die Reduktion auf den luftleeren Raum kann vernachlässigt werden.

Das Kupfervoltameter steht an Zuverlässigkeit dem Silbervoltameter nach. Der Fehler einer Einzelbestimmung kann selbst beim Innehalten der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln 0,1–0,3 % betragen.

Die wichtigsten Vorsichtsmaßregeln sind: Anwendung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung (nach Oettel gibt

¹⁾ Ausführungsbestimmung, erlassen vom Bundesrate; nach Zeitschr. f. Instrum 21, 180 (1901).

eine Lösung von 150 g Kupfersulfat, 50 g Schwefelsäure, 50 g Alkohol¹⁾ in 1000 g Wasser gute Resultate) und richtige Stromdichte (nicht unter 2, nicht über 20 Milliampère pro Quadratcentimeter Kathodenfläche). Weitere Vorsichtsmaßregeln sind: Durchrührung der Flüssigkeit mittels Kohlendioxyd oder Wasserstoff, niedrige Temperatur, Trennen der Anode und Kathode durch eine Tonzelle, Durchsenden eines Stromes vor Beginn der eigentlichen Messung²⁾.

Die Gestalt, in der das Kupfervoltameter gebraucht werden kann, ist beistehend abgebildet (Fig. 432). Die Kathode wird aus dünnem Schablonenblech ausgeschnitten, wobei ihre Größe der zu messenden Stromstärke angepaßt wird; der Stiel wird schmal gewählt, so daß die Berührungslinie von Luft, Flüssigkeit und Metall möglichst klein ist³⁾. Die Kathode wird vor der Messung galvanisch verkupfert, zweimal mit Wasser und darauf mit Alkohol abgespült, über einer erhitzten Eisenplatte getrocknet und gewogen. Bei der definitiven Messung wird ebenso verfahren.

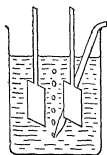


Fig. 432.

Durch ein ausgezogenes Rohr wird Kohlendioxyd oder Wasserstoff eingeleitet, die nötigenfalls durch ein eingeschaltetes Watterohr von mitgerissener

Salzsäure befreit werden.

1 g Kupfer entsprechen 3037 Coulomb; ein Coulomb ist äquivalent 0,3293 mg Kupfer.

Ungefähr von gleicher oder etwas höherer Genauigkeit wie das Kupfervoltameter ist nach F. Fischer, Thiele und Maxted⁴⁾ das Bleivoltameter. Es besteht aus Reinbleianode, Platinkathode und einer Lösung von borfluorwasserstoffsäurem Blei (150 g Salz + 150 g freie Säure im Liter). Es verträgt 1,4–140 Milliampère/cm². Die Kristallbildung wird durch kleine Zusätze von Gelatine verhindert. Die Kathode muß rasch gewaschen und im Exsikkator getrocknet werden. 1 mg Pb entspricht 0,9314 Coulomb.

¹⁾ Dedé, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 238 (1911), erzielte gute Resultate mit 10–20 % Rohrzucker statt Alkohol. Der Fehler lag unter 0,1 %.

²⁾ Vgl. hierüber Förster, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 14, 106 (1897); Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 493 (1897); Richards, Collins u. Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 321 (1900); Abel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 414 (1901).

³⁾ Sie kann auch durch Einschmelzen des Drahtes in Glas (vgl. S. 153) geschützt werden.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 67, 339 (1910).

Zur Messung kleiner Elektrizitätsmengen und schwacher Ströme sind Silberhaloidvoltameter recht brauchbar. Sie beruhen auf der Gewichtszunahme, welche eine Silberanode in einer chlor- resp. bromionhaltigen Lösung durch Bildung von Silberchlorid resp. -bromid¹⁾ erfährt. Als Anode dient eine Silberplatte, die vor dem Versuch in einer Kaliumsilbercyanidlösung²⁾ galvanisch frisch versilbert wird, oder eine galvanisch versilberte Platinplatte, als Kathode eine Platinplatte. Besser und für ziemlich starke Beanspruchung geeignet sind Chlor-silberkathoden, durch elektrolytisches Chlorieren von Silber hergestellt. Der Elektrolyt besteht aus einer nicht zu konzentrierten angesäuerten Alkalichlorid- resp. -bromidlösung, die mit dem betreffenden Silberhaloid gesättigt ist. 1 g Chlor entspricht 2723, 1 g Brom 1207 Coulomb³⁾.

Zur Messung sehr großer Elektrizitätsmengen dient häufig mit Vorteil das Knallgasgewichts-voltameter. Eine brauchbare Form des Voltameters ist Fig. 433 dargestellt. Die beiden Platinelektroden⁴⁾ bestehen aus dünnem Blech, dessen Ränder umgebogen sind, um den Elektroden mehr Festigkeit zu verleihen. Vor gegenseitiger Berührung sind sie durch Glasstege geschützt; auch können sie durch Glasstege an den Wänden des Gefäßes befestigt werden. Die Zuleitung des Stromes geschieht durch zwei dicke Platindrähte, eventuell mit Heerwagenschem Schutz (S. 154). Das Trockengefäß, mit Chlorcalcium zwischen Glaswolle, ist mit dem Elektrolyisiergefäß durch einen gasdichten Schliff verbunden. Als Elektrolyt dient 10–20 %ige Natronlauge (Oettel); um das Übersäumen zu vermeiden, wendet man zweckmäßig ein etwas längeres Gefäß an. Bei Verwendung stärkerer Ströme wird das Elektrolyisiergefäß in einem Bade gekühlt; falls nackte Drähte als Zuföhrung dienen, so hat die Kühlung die in Fig. 433 angedeutete Gestalt.

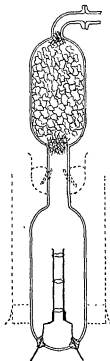


Fig. 433.

¹⁾ Die Haloide treten hierbei oft mit dunkelbrauner graphitähnlicher Farbe auf.

²⁾ Vgl. S. 569.

³⁾ Vgl. auch W. K. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 31, 1145 (1909).

⁴⁾ Über Nickel Elektroden siehe H. Riesenfeld, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 621 (1906).

Es entsprechen 1 g Gewichtsabnahme $10,711 \cdot 10^6$ Coulomb.

Volumvoltameter. Das obige Voltameter dient zur Messung geringer Elektrizitätsmengen, wenn das Volum des entwickelten Knallgases, resp. eines von ihm verdrängten anderen Gases, nach S. 227 gemessen wird. Es entsprechen 1 cm³ trockenen Knallgases unter Normalbedingungen (vgl. S. 228) 5,746 Coulomb.

Die Ermittlung des Knallgasvolums ist auch sehr am Platze, wenn es sich darum handelt, während eines Versuchs die durchgegangene Elektrizitätsmenge zu ermitteln¹⁾.

Zu den Volumvoltametern gehören auch die neuerdings für technische Strommessungen verwendeten Quecksilbervoltameter²⁾, bei welchen das aus einer Kaliumquecksilberjodidlösung abgeschiedene Metall in eine graduierte Röhre fällt. 1 mg Hg entspricht 0,9620 Coulomb, 1 mm³ von 18⁰ 13,036 Coulomb.

Titrationvoltameter sind vor allem zum Messen kleiner Elektrizitätsmengen geeignet, da die unvermeidlichen Fehler beim Waschen und Trocknen der Kathoden gerade bei kleinen Mengen ausgeschiedenen Metalls prozentisch sehr ins Gewicht fallen.



Fig. 434.

Silbertitrationsvoltameter (Kistiakowsky). Ein aufrechtes, mit Hahn versehenes Rohr, das zweckmäßig unten zu einer Kugel erweitert ist, wird unmittelbar vor dem Versuch zu etwa $\frac{3}{4}$ mit 15–20%iger Silber- resp. chloridfreier Kalium- oder Natriumnitratlösung gefüllt, mit der Silberanode (s. w. u.) versehen und vorsichtig — um Vermischen der Lösungen möglichst zu vermeiden³⁾ — mit etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ normaler Salpetersäure aufgefüllt. Hierauf senkt man in die Salpetersäure die aus Platindraht oder -blech bestehende Kathode ein, schickt den zu messenden Strom in der durch Pfeile (Fig. 434) angedeuteten Richtung durch. Hierbei löst sich eine der Elektrizitätsmenge proportionale Silbermenge auf. Nach Beendigung des Versuchs wird die gesamte Flüssigkeit durch den Hahn abgelassen, wobei die verdünnte Salpetersäure

¹⁾ Vgl. z. B. Tafel, Ber. d. Chem. Ges. 33, 2209 (1900); Lehfeldt, Phil. Mag. (6) 15, 614 (1908).

²⁾ Als „Stuazähler“ (Schott u. Gen. Jena), nach Hatfield. Ältere Formen bei Lehfeldt, Phil. Mag. (4) 3, 158 (1902); v. Bolton, Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 73 (1895); Danneel, ebenda 4, 154 (1897); 11, 139 (1905).

³⁾ Hierbei leistet eine auf der unteren Flüssigkeitsschicht schwimmende Korkscheibe, auf welche die aufzuschichtende Flüssigkeit vorsichtig gegossen wird, gute Dienste.

zum Nachspülen dient. Der Gehalt an gelöstem Silber wird durch Titration mit Rhodanlösung ermittelt¹⁾).

Die Anode besteht aus einem Silberdraht oder -blech, die an einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht befestigt und mit diesem zusammen versilbert sind. Das freie Stück muß nach oben gebogen werden, da die Auflösung an der zur Kathode nächsten Stelle vorwiegt. Vor dem Versuch muß die Silberelektrode in Kaliumsulbercyanidlösung galvanisch frisch versilbert werden, da andernfalls Nebenreaktionen auftreten können.

Da sie hierbei etwas Cyanid zu okkludieren pflegt, so muß sie gut gewaschen oder elektrolytisch in Chlorid und dann ebenso wieder in Silber verwandelt werden. Das geschieht durch Verwendung als Anode und später als Kathode in Salzsäure.

Die Stromstärke darf bis zu 30 Millampere pro Quadratcentimeter Anode betragen. Einem Äquivalent gelösten Silbers entsprechen $96,49 \cdot 10^{11}$ Coulomb.

Für Dauerversuche (über fünf Stunden) ist dieses sowie die weiter unten zu beschreibenden Titrationsvoltameter nicht ohne besondere Prüfung zu verwenden, da dann die Gefahr vorliegt, daß durch Diffusion, Konvektion und Stromleitung gelöstes Silber bis zur Kathode gelangt und hier ausgeschieden wird.

Jodvoltameter (Herroun). Die Form des Apparates ist dieselbe wie Fig. 434. Die untere Schicht besteht aus einer konzentrierten, mit Salzsäure angesauerten Jodkaliumlösung, die obere aus verdünnter Salzsäure. Die beiden Elektroden bestehen aus Platinblech oder -draht, besser noch ist Platiniridium. Nach dem Versuch läßt man die gesamte Flüssigkeit ablaufen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Die Angaben sind, solange sich kein Sauerstoff ausscheidet, in sehr weiten Grenzen unabhängig von der Stromdichte²⁾.

Washburn und Bates³⁾ verwendeten zu Präzisionsmessungen neutrale Lösung. Beide Elektroden wurden in einem H-förmigen Gefäße in konzentrierte Jodjodkaliumlösung gebracht und beide mit Jodkaliumlösung überschichtet. Der elektrolytische Vorgang ist dann $J_2 + 2 \ominus \rightarrow 3 J^-$ an der Kathode, umgekehrt an der Anode. Beide

¹⁾ Eine neuere Form bei Kistiakowsky, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 713 (1906).

²⁾ Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 254 (1898); Kreider, Phys.-Ztg. 6, 587 (1905); Drucker, Tarleu. Gomez, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 8 (1913).

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 34, 1341 (1912), ferner Bates u. Vinal, ebenda 36, 916 (1914). Bis 16 Milliampere/cm² ergab sich keine Störung.

Seiten ergeben, wenn reine Materialien verwendet werden, völlig identische Resultate; das Verhältnis zum Ag-Gewichtsvoltmeter ergab sich zu 0,85017, während $\text{Ag} : J = 107,88 : 126,92 = 0,84993$ ist. 1 Millimol J entspricht hiernach 96,515 Coulomb, nach dem Ag-Voltmeter sollte sich 96,49 ergeben.

Eisenvoltmeter. Ein Becherglas A (Fig. 435) wird mit einem Korkstopfen B verschlossen, der die Kathode a , das Glasrohr b und den Tonzylinder d trägt. In d befindet sich verdünnte Schwefelsäure und die Elektrode c , in A Eisenaunlösung. d taucht nur mit dem untersten

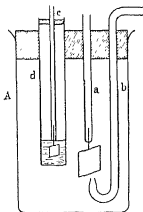


Fig. 435.

Teile in diese ein, das Niveau in d steht um 3 bis 5 cm höher als das in A . Die Kathode ist ein Platinblech von etwa 10–20 cm² Fläche, als Anode dient gleichfalls Platin. Durch b wird staubfreies CO₂ (Wattefilter) geleitet. Die Eisenaunlösung muß vor dem Gebrauch durch Austitrieren mit Permanganat von etwa vorhandenem Ferrosalze befreit werden. Die zulässige Stromstärke hängt von der Konzentration und der Elektrodengröße ab. Bei einer Kathodengröße von etwa 10 cm² darf sie, in Milliampère gemessen, dreimal so groß sein als die Eisenaunkonzentration (g in 100 cm³ Lösung). Platinierung der Kathode erhöht diesen Wert. Das Instrument eignet sich gut für

schwache Ströme (unter 0,1 Ampere). Es kann auf $\pm 0,23$ Coulomb genau arbeiten¹⁾. Durch den Strom wird eine der Elektrizitätsmenge proportionale Menge Ferrosalz gebildet, die mit Permanganat titriert wird. Einem Äquivalent (56,0 g) Ferroion entsprechen $96,5 \cdot 10^3$ Coulomb.

Hittorfsche Überföhrungszahl²⁾. In einen geeignet geformten röhrenförmigen Apparat wird eine Lösung des Elektrolyten gebracht und durch diese eine (mittels Voltmeter gemessene) Elektrizitätsmenge geschickt. Hierauf trennt man die Lösung in einzelne Schichten und ermittelt durch Analyse die Änderung der Menge (nicht der Konzentration) der fraglichen Ionen in der Anoden- und Kathodenschicht.

¹⁾ Karaoglanoff, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 488 (1905).

²⁾ Vgl. Hittorf, Ostwalds Klassiker, Bd 21 u. 23, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 612 (1902). Literatur und Zahlenmaterial: Luther in Winkelmanns Handbuch, Bd. IV, S. 808 (1905); MacBain, Proc. Washington Ac. IX (1907); Noyes u. Falk, Journ. Am. Chem. Soc. 33, 1437 (1911). Spätere Ergebnisse größtenteils in Roth-Scheel, Tabellen. 5. Aufl 1923.

Wenn die betreffenden Ionen durch die Elektrodenvorgänge eine Zu- oder Abnahme erleiden, so müssen diese quantitativ bekannt sein, damit man sie in Rechnung ziehen kann. Diese Bedingung ist meist schwieriger zu erfüllen, als man a priori anzunehmen geneigt ist.

Die Elektrodenschichten müssen so groß gewählt sein, daß die Trennungsfläche in ein Gebiet noch unveränderter Lösung fällt. Um sich von der Erfüllung dieser Bedingung zu überzeugen, analysiert man eine oder besser zwei an die Elektrodenschichten angrenzende „mittlere“ Schichten, deren Zusammensetzung keine Änderung erlitten haben darf. Die Elektrodenschichten können um so kleiner gewählt werden, je kürzer der Versuch dauert.

Auch in anderer Hinsicht ist die Verkürzung der Versuchsdauer vorteilhaft. Infolge der unvermeidlichen Temperaturschwankungen kann innerhalb der Flüssigkeit durch Strömungen Vermischung eintreten, welche die Bestimmung der Überföhrungszahl natürlich fälscht. Es ist dies eine der wesentlichsten Fehlerquellen bei Überföhrungsmessungen. Durch Einstellen des Apparates in ein großes Wasserbad¹⁾, durch Einschalten von Querwänden aus feinmaschigem Seidengewebe (Hittorf), durch Vergrößerung des Querschnittes der Elektrodenräume (Jahn), endlich durch Abkürzung der Versuchsdauer kann die Gefahr der konvektiven Vermischung verringert werden. Es muß beachtet werden, daß die Abkürzung der Versuchsdauer die Verwendung starkerer Ströme voraussetzt und diese wiederum durch Erwärmung der Flüssigkeit die Vermischung befördern können.

Da die Wanderungen der Ionen im Innern des Elektrolyten von den Elektrodenvorgängen unabhängig sind, da ferner zur Ermittlung der Überföhrungszahl die Kenntnis der Änderung der einen Elektrodenschicht genügt, so kann man sich sehr häufig die Aufgabe technisch erleichtern. Man kann z. B. an der Anode ein fremdes Metall (in vielen Fällen ist amalgamiertes Cadmium brauchbar) sich lösen lassen und so eine Sauerstoffausscheidung vermeiden; man kann ferner die störende Wasserstoffentwicklung an der Kathode (bei Säuren, Basen und vielen Salzen) dadurch umgehen, daß man als Kathode eine Bleisuperoxyd-, Mangansuperoxyd- oder Kupferoxydplatte (aus Akkumulator, Leclanché resp. Cupronoelement) nimmt, oder die Kathode z. B. mit einer konzentrierten Kupfersalzlösung umgibt.

¹⁾ Temperaturschwankungen selbstregulierender Thermostaten können unter Umständen die Vermischung befördern. Über Mittel, die Schwankungen zu verringern, siehe S. 113. Ein Zimmer von konstanter Temperatur ist einem gewöhnlichen Thermostaten vorzuziehen.

Bei Säuren kann man auch ein gasfreies Palladiumblech als Kathode, ein wasserstoffbeladenes als Anode mit gutem Erfolg verwenden¹⁾, für Chloride eignet sich als Kathode sehr gut mit Chlorsilber bedecktes Silber, als Anode, doch nur für geringe Stromdichte, metallisches Silber.

Die verschiedenen Apparate unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der Trennung der einzelnen Schichten. Apparate mit Membranen, die ein bequemes Trennen gestatten, sind nicht immer anwendbar (Hittorf, l. c.). Man muß dann durch vorsichtiges Ablaufenlassen die einzelnen Schichten ohne Vermischen zu trennen versuchen oder durch geeignete Vorrichtungen: Hahne, Schliffe, Stöpsel usw. die Trennung vornehmen²⁾.

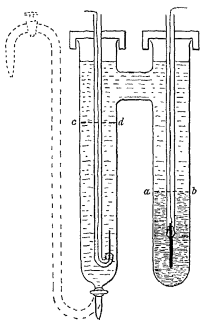


Fig. 436.

Im Leipziger Laboratorium hat sich der in Fig. 436 abgebildete Apparat, der eine Abänderung des Apparates von Loeb und Nernst ist, als brauchbar erwiesen, falls keine Gasentwicklung oder Fällung eintritt und die an der Elektrode entstehende Lösung dichter ist als die ursprüngliche³⁾; es ist gut, die unteren Enden der Röhren mit Erweiterungen zu versehen (s. o.). Man setzt die Elektroden ein, füllt den linken Schenkel bis zum Verbindungsrohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, in den

rechten etwa bis $a-b$ mit irgendeinem Elektrolyten in spezifisch schwererer Lösung, der einen bequemen Elektrodenvorgang bietet; endlich

¹⁾ Vgl. Drucker u. Kršnjavi, Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 731 (1908).

²⁾ Über geeignete Apparate vgl. insbes. Rieger, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 863; Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 388 (1900); Nordstrom, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 35 (1907); Washburn, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 513 (1909); Noyes u. Sammet, Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 40 (1903); Hopfgartner, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 127 (1901); Falk, Journ. Am. Chem. Soc. 32, 1555 (1910); Riesenfeld u. Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 440 (1910).

³⁾ Für den andern Fall dient eine etwas modifizierte Form; vgl. Drucker u. Kršnjavi, Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 731 (1908); Drucker, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 8, 799 (1913). Kritischer Vergleich verschiedener Formen bei Kršnjavi, Diss. Leipzig 1908.

gießt man in den rechten Schenkel vorsichtig die zu untersuchende Flüssigkeit (vgl. S. 568, Anm. 3), bis das Verbindungsrohr gefüllt ist. Nach Beendigung des Stromdurchganges läßt man durch den Hahn zunächst die veränderte Elektrodenflüssigkeit etwa bis $c-d$ in ein gewogenes Glaschen ab, dann getrennt die „mittlere Schicht“. Soll der Versuch im Thermostaten ausgeführt werden, so dient zum Absaugen der Flüssigkeit ein S-förmiges Rohr, welches in Fig. 436 punktiert gezeichnet ist.

Für den Fall, daß an den Elektroden Gase bzw. Niederschläge entstehen, kann der Fig. 437 abgebildete Apparat dienen. Nach Beendigung des Versuchs wird zunächst der Hahn am mittelsten Heber geöffnet, dann die beiden anderen. Der Inhalt der beiden mittleren U-Röhren bildet die „mittlere“ unveränderte Schicht.

Die E. K., welche für einen Überführungsversuch erforderlich ist, ist wegen des meist sehr großen Widerstandes der Flüssigkeitssäule erheblich. Da es auf absolute Konstanz des Stromes nicht ankommt, so kann man die Lichtleitung

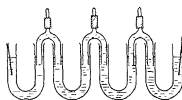


Fig 437

(meist 110 Volt) nach Einschalten passender Widerstände verwenden, oder, wo eine solche nicht vorhanden, eine der S. 402 beschriebenen Batterien.

Die Berechnung der Versuche erhält am besten aus einigen ausführlich durchgerechneten Beispielen, bei denen vorausgesetzt ist, daß durch Analyse der „mittleren“ Schicht gefunden war, daß die Trennungsfläche in einem Gebiet unveränderter Lösung liegt.

1. Überführung von Silber- und Nitration in $\frac{1}{20}n$ Silbernitrat (durch Analyse der Anodenschicht). Der verwendete Apparat ist Fig. 436; in das rechte Rohr kommt unten konzentrierte Kupfernitratlösung mit einer Kupferkathode. Die Anode besteht aus einem nach S. 569 frisch galvanisch versilberten Silberdraht. Durchschnittliche Stromstärke 10 Millampère. Versuchsdauer 2 Stunden. Zur Messung der Elektrizitätsmenge dient das S. 568 beschriebene Silbertitrationsvoltmeter.

Vor dem Versuch verbrauchten 12,31 g Silberlösung 26,56 cm³ einer genau $\frac{1}{50}n$ Rhodankaliumlösung. 1 g Wasser enthält also 0,00739 g Silbernitrat.

Die nach dem Versuch abgelassene Anodenflüssigkeit wog 23,38 g und verbrauchte 69,47 ccm Rhodanlösung, entsprechend 0,2361 g Silbernitrat. Die Lösung enthielt also 23,14 g Wasser, in welchen vor dem Versuch 0,1710 g Silbernitrat enthalten waren. Die Zunahme beträgt

also 0,0651 g Silbernitrat oder 0,000383 Äquival. Silber resp. NO_3 . Zur Titration des Voltameterinhaltes wurden 36,16 cm^3 Rhodanlösung (entsprechend 0,000723 Äquival. Silber verbraucht. (Dieser Menge ist die gesamte Elektrizitätsmenge proportional.) Die gleiche Menge Silber hat sich an der Anode des Überführungsapparates aufgelöst. Da die gemessene Zunahme aber nur 0,000383 Äquival. beträgt, so sind $(0,000723 - 0,000383 =) 0,000340$ Äquival. Silber fortgewandert. Die Überführungszahl des Silbers ist mithin $\frac{0,000340}{0,000723} = 0,470$; die des Nitrations $\frac{0,000383}{0,000723} = 0,530$. Untersucht man nach S. 20 den Einfluß eines Titrationsfehlers von $\pm 0,05 \text{ cm}^3$ auf das Endergebnis, so findet man den Fehler des Resultats zu 0,6 %, und zwar ergibt sich, daß im obigen Beispiel der Fehler zum größten Teil aus der Unsicherheit der Gehaltsbestimmung der ursprünglichen Lösung stammt. Durch etwaige konstante Fehler, z. B. Bildung von Silbersuperoxyd, wird der Fehler noch vergrößert.

Einfacher, aber weniger genau kann folgendermaßen gerechnet werden: Die 23,38 g Anodenflüssigkeit hätten vor dem Versuch (23,38 \times 26,56) : 12,31 = 50,45 cm^3 Rhodanlösung verbraucht. Die tatsächliche Zunahme entspricht (69,47 — 50,45) = 19,02 cm^3 Rhodanlösung. Der durch den Anodenvorgang hinzugekommenen Menge entsprechen 36,16 cm^3 Rhodanlösung, also der fortgewanderten Silbermenge (36,16 — 19,02) = 17,14 cm^3 Rhodanlösung. Die Überführungszahl des Silbers in $\frac{1}{20}n$ Silbernitrat ist mithin $\frac{17,14}{36,16} = 0,474$; die des Nitrations 1 — 0,474 = 0,526.

2. Überführungszahlen von Chlor- und Kaliumion in etwa $\frac{1}{2}n$ Kaliumchlorid (durch Analyse der Anodenschicht). Apparat Fig. 436. Die Anode besteht aus amalgamiertem Cadmium, die Kathode, wie oben, aus Kupfer in Kupfersulfat oder -nitrat.

Im Voltameter hatten sich 0,4176 g = 0,003870 Äquiv. Silber niedergeschlagen. Die Anodenflüssigkeit wog 25,211 g und enthielt 0,5240 g = 0,01476 Äquiv. Chlor, wie durch Analyse ermittelt wurde. Ferner war darin die durch den Strom geloste Cadmiummenge von 0,003870 Äquiv. = 0,2167 g Cadmium, mithin $(0,01476 - 0,003870) = 0,01089$ Äquiv. = 0,4258 g Kalium enthalten. Das Gewicht des Wassers in der Anodenflüssigkeit betrug nach obigem 24,044 g; in dieser Menge waren vor dem Versuch je 0,01281 Äquiv. Chlor und Kalium enthalten. Folglich hinzugekommen $(0,01476 - 0,01281) = 0,00195$ Äquiv. Chlor. Da die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge 0,003870 Äquiv. ent-

spricht, so ist die Überföhrungszahl des Chlors in Chlorkalium $= \frac{195}{387} = 0,504$, die des Kaliums $= 1 - 0,504 = 0,496$.

3. Überföhrungszahlen von Kupfer- und Sulfation in etwa $\frac{1}{2}n$ Kupfersulfat durch Analyse der Anodenflüssigkeit. Apparat Fig. 436 mit Platinkathode und galvanisch frisch verkupfelter Platinanode; das Gewicht des Kupferniederschlags ist bekannt. Die Analyse der Anodenschicht darf sich nicht auf das in der Lösung vorhandene Kupfer beschränken, da in neutralen Kupfersulfatlösungen an der Anode (wie an der Kathode) leicht Kupferoxydul (unter Bildung freier Säure) entsteht.

Nach der Elektrolyse bestand die Anodenflüssigkeit aus 50,11 g Wasser, 0,02869 Äquiv. $\frac{1}{2} \text{SO}_4''$ und 0,02857 Äquiv. $\frac{1}{2} \text{Cu}''$). Auf der Elektrode war insgesamt Kupfer (metallisch und als Oxydul) 2,0565 g $= 0,06467$ Äquiv. $\frac{1}{2} \text{Cu}''$. Vor der Elektrolyse waren in 50,11 g Wasser je 0,02547 Äquiv. $\frac{1}{2} \text{SO}_4$ und $\frac{1}{2} \text{Cu}''$. Auf der Elektrode waren 2,2063 g $= 0,06938$ Äquiv. $\frac{1}{2} \text{Cu}''$. Fortgewandert $(0,06938 + 0,02547) - (0,06467 + 0,02857) = 0,00161$ Äquiv. $\frac{1}{2} \text{Cu}''$; hinzugewandert $(0,02869 - 0,02547) = 0,00322$ Äquiv. $\frac{1}{2} \text{SO}_4''$. Die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge entspricht $0,00161 + 0,00322 = 0,00483$ Äquiv. Die Überföhrungszahl des Kupfers ist $\frac{161}{483} = 0,333$, die des Sulfations $\frac{322}{483} = 0,667$.

In ganz ähnlicher Weise wird die Rechnung für die Kathodenflüssigkeit angesetzt.

Der Nenner der obigen Brüche kann natürlich wieder mittels eines Voltameters bestimmt werden. Es genügt dann die Ermittlung entweder der fortgewanderten Kupfermenge oder der zugewanderten Sulfationmenge. Letzteres ist technisch einfacher, da man sich auf die Analyse der Flüssigkeit beschränken kann, vorausgesetzt, daß sich auf der Elektrode kein festes (basisches) Sulfat absetzt.

Bestimmung der Wanderungseinrichtung. In vielen Fällen ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob ein bestimmter Stoff Kation resp. Bestandteil eines Kations, oder Anion resp. Bestandteil eines Anions ist. In solchen Fällen genügt häufig ein qualitativer Überföhrungsversuch.

Die Bestimmung der Wanderungsrichtung ist prinzipiell von der quantitativen Bestimmung der Überföhrungszahl nicht verschieden²⁾, nur braucht man sich um die „mittlere“ Schicht nicht zu kümmern.

¹⁾ Mithin 0,00012 Äquiv. H.

²⁾ Über eine einfache Methode bei gefärbten Ionen siehe Nernst, Zeitschrift f. Elektrochem. 3, 309 (1907); Dittrich, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 481 (1899).

Der Apparat (ähnlich wie Fig. 437) kann also aus nur zwei U-Rohren oder Bechergläsern bestehen, die durch ein Heberrohr verbunden sind. Nach Beendigung des Versuchs wird durch Analyse die Zu- oder Abnahme der Menge des fraglichen Stoffes in beiden Gläsern ermittelt¹⁾.

Die Verwendung von Membranen und Diaphragmen ist auch hier so weit wie möglich zu vermeiden²⁾.

Abhängigkeit der Überföhrungszahl von Temperatur und Konzentration. Da die Messungen bei etwas erhöhten Temperaturen mit größeren Fehlern behaftet sind, hat man die Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahlen noch nicht genau feststellen können. Sie ist jedenfalls nicht sehr groß und läßt sich für hohe Verdünnungen näherungsweise aus den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten beider Ionen berechnen. So findet man z. B. bei 18° den Kationwert für KCl:

$$n_{18} = \frac{64,2}{64,2 + 65,3} = 0,496$$

und für 25°

$$n_{25} = \frac{74,0}{74,0 + 75,2} = 0,496,$$

für Salzsäure dagegen eine größere Abhängigkeit:

$$n_{18} = \frac{313}{313 + 65,3} = 0,828$$

$$n_{25} = \frac{342}{342 + 75,2} = 0,820.$$

Die meisten Werte der Temperaturabhängigkeit liegen zwischen diesen beiden, d. h. zwischen 0 und 1% pro Grad³⁾.

Die Konzentrationsänderung hat in manchen Fällen geringen, in anderen sehr großen Einfluß. So zeigt KCl in hoher Verdünnung 0,496 für das Kation, in normaler Lösung etwa 0,490 bis 0,480, dagegen LiCl in hoher Verdünnung 0,331, in 0,2 molarer Lösung aber 0,302. Noch höhere Abhängigkeiten sind festgestellt (z. B. CdJ₂). Die Ursachen sind teils in Bildung komplexer Ionen zu suchen, teils in Hydratbildung, welche sich hier darin äußert, daß die Ionen mit verschiedenen großen Wassermengen verbunden wandern und so die relative Menge des Lösungsmittels an den Elektroden sich ändert. Die zweite Erscheinung ist dadurch ganz

¹⁾ Vgl. Kremann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 33, 99 (1903).

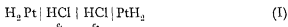
²⁾ Vgl. Noyes u. Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 5 (1901); Calvert, ebenda 38, 535 (1901); Steele, ebenda 40, 689; Abegg u. Gaus, ebenda 40, 737 (1902); Denison, ebenda 44, 575 (1903); Hittorf, ebenda 38, 612 (1902); 43, 239 (1903).

³⁾ Hierbei ist immer das Ion mit der größeren Beweglichkeit gemeint, z. B. H⁺ in HCl, OH⁻ in KOH.

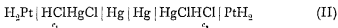
allgemein festzustellen, daß man nach Nernst¹⁾ der Lösung einen — im Strom nicht mit wandernden — Nichtelektrolyten zusetzt und aus dessen Konzentrationsänderung den erfolgten Wassertransport ermittelt.

Ermittlung der Überführungszahl auf elektrometrischem Wege. Nach Helmholtz²⁾ besteht eine Beziehung der Überführungszahl zur elektromotorischen Kraft eines reversiblen Elementes „mit Überführung“ und „ohne Überführung“ (vgl. S. 490f.).

Beispiel. Kette mit Überführung:



Kette ohne Überführung (Doppelkette):



Die Spannungen Π_1 und Π_2 verhalten sich, falls n im Intervall c_1 bis c_2 konstant bleibt, wie

$$\frac{\Pi_1}{\Pi_2} = n_{\text{Kation}}$$

(Für $c_1 = 0,01$, $c_2 = 0,1$ ist bei 18° $\Pi_1 = 0,0905$, $\Pi_2 = 0,1092$, mithin $n_{\text{H}^+} = 0,828$.)

„Direkte“ Bestimmung der Überführungszahl. Wenn man eine Lösung nicht direkt an die Elektroden grenzen läßt, sondern an eine andere, deren Ionen langsamer wandern, so entsteht bei Stromdurchgang eine Grenze, welche sich im Stromgefalle verschiebt und quer zur Stromrichtung von der Seite her an der verschiedenen Lichtbrechung der Lösungen erkannt werden kann. Die Theorie des Stromtransportes ergibt für diesen Fall, daß die Geschwindigkeit ein Maß für die Ionenbeweglichkeiten darstellt, und genaue Messungen haben gezeigt, daß die Ergebnisse scharf reproduzierbar sind und mit denen der Hittorfschen Methode übereinstimmen. Diese Methode der „wandernden Grenze“ (moving boundary) gestattet, wenn man den richtig gebauten Apparat einmal aufgestellt hat, rasches und relativ bequemes Arbeiten, hat jedoch noch wenig Anwendung gefunden. Es sei deshalb hier nur auf die wichtigste Literatur verwiesen³⁾.

¹⁾ Gottinger Nachr. 1900, I. Weitere Literatur bei Riesenfeld u. Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 672 (1909).

²⁾ Ger. Abh. I, 840. Weitere Literatur in Lehrbüchern der Elektrochemie.

³⁾ Die älteren Untersuchungen von Lodge, Orme Masson, Weber u. a., zitiert bei Steele, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 689 (1902), siehe ferner Kohlrach, Ann. d. Physik (3) 62, 209 (1897); Denison u. Steele, ebenda 57, 110 (1907); G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. 32, 862 (1910); Mc. Innes u. Smith, ebenda 45, 2246 (1923); 46, 1398 (1924).

Man erhält nach dieser Methode die „absoluten“ Beweglichkeiten U und V von Anion und Kation, d. h. die Geschwindigkeiten, mit denen je 1 Äquivalent durch das Spannungsgefälle von 1 Volt/cm in 1 sec über 1 cm bewegt werden würden. Zwischen diesen und den üblichen Beweglichkeiten besteht das Verhältnis $u = U \cdot 96,5 \cdot 10^3$.

Überführung in festen Elektrolyten, Schmelzflüssen und nichtwäßrigen Lösungen. Man preßt die Substanzen zu Zylindern und setzt diese mit den polierten Endflächen aufeinander. Die Elektroden legt man im allgemeinen nicht direkt an, sondern schaltet — etwa wie bei dem S. 573 beschriebenen Überführungsversuche mit AgNO_3 eine Kupferlösung mit Kupferelektrode — einen geeigneten Stoff dazwischen, der eine zuverlässige Ermittlung des Elektrodenvorganges zuläßt. Als Anode wählt man demnach ein Metall, das mit den Anionen eine beständige und rein elektrolytisch leitende Verbindung gibt, die Kathode besteht aus einem Jodsilberzylinder mit Platinelektrode.

Nach dem Versuche lassen sich die einzelnen Zylinder leicht voneinander trennen und analysieren. Die Berechnung erfolgt wie bei wäßrigen Lösungen¹⁾.

Bei Schmelzflüssen und nichtwäßrigen Lösungen arbeitet man im Prinzip wie bei Wasserlösungen. Praktisch ist auf Verträglichkeit der Objekte mit dem Gefäßmaterial zu achten. Die Wahl des Elektrodenvorganges macht bisweilen Schwierigkeiten.

Elektrochemische Äquivalente. Es werden abgeschieden bzw. aufgelöst durch einen Strom von 1 Ampère (= 1 Coul./sec), folgende Gewichtsmengen in g, Knallgas in cm^3 unter Normalbedingungen:

	In 1 Sekunde	1 Minute	1 Stunde
Ag.....	$1,11800 \cdot 10^{-4}$	$67,080 \cdot 10^{-3}$	4,0248
Cu	$0,3293 \cdot 10^{-4}$	$19,758 \cdot 10^{-3}$	1,1855
Hg . . .	$1,0396 \cdot 10^{-4}$	$62,378 \cdot 10^{-3}$	3,7426
Pb	$1,0737 \cdot 10^{-4}$	$64,422 \cdot 10^{-3}$	3,8653
Knallgas ..	0,1740 _g	$10,442 \cdot 10^{-3}$	0,6265

Kationüberführungszahlen wichtiger Elektrolyte in hoher Verdünnung bei Zimmertemperatur:

HCl . . .	0,828	HNO_3 . . .	0,835
KCl	0,496	H_2SO_4 .	0,824
NaCl . . .	0,396	KOH . . .	0,270
AgNO_3 ...	0,465	NaOH . . .	0,296

¹⁾ Tubandt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 115, 105 (1920).

Achtzehntes Kapitel

Elektrische Temperaturmessung

Sehr hohe und sehr niedrige Temperaturen, sowie kleine Temperaturdifferenzen, wie sie bei kalorimetrischen Bestimmungen, Gefrierpunktserniedrigungen usw. vorkommen, mißt man am bequemsten auf elektrischem Wege entweder mit Hilfe von Widerstandsthermometern oder von Thermoelementen¹⁾. Auch wo sich das Quecksilberthermometer wegen seiner Masse oder Form als unzuweckmäßig erweist, wie zur Temperaturmessung von Körpern geringer Ausdehnung und zur Bestimmung der mittleren Temperatur einer Flüssigkeit oder eines Gases, werden die elektrischen Methoden verwendet.

Widerstandsthermometer. Die Widerstandsthermometer beruhen auf der Tatsache, daß der elektrische Widerstand reiner Metalle mit steigender Temperatur zunimmt, und zwar bei Platin etwa um 0,4 %, bei Nickel und Eisen etwa um 0,6 % pro Grad.

Die Gestalt der Widerstandsthermometer hängt von den speziellen Versuchsbedingungen ab und kann sehr mannigfaltig sein. Da die praktischen Widerstandsmessungen auf Vergleichen mit andern Widerständen beruhen, so wird im allgemeinen der von der Temperatur abhängige Widerstand auf einen andern zu beziehen sein, dessen Temperatur während der Messung konstant zu halten ist. Man kann sich die letztere Aufgabe dadurch erleichtern, daß man die konstanten Vergleichswiderstände aus einem Material herstellt, dessen Temperaturkoeffizient möglichst klein ist. Für „Manganin“ und „Konstantan“ (vgl. S. 442) ist der Temperaturkoeffizient fast Null.

Die Verbindungen zwischen den einzelnen Zweigen und die Zuleitungen zum eigentlichen Thermometerwiderstand müssen im Vergleich zu letzterem möglichst gut leitend sein. Die gut leitenden Metalle, Kupfer und Silber, haben aber einen starken Temperaturkoeffizienten, so daß es unter Umständen vorteilhaft sein kann, die Verbindungen nicht aus solchen, sondern aus schlechter leitenden Legierungen mit sehr kleiner Temperaturveränderlichkeit herzustellen.

¹⁾ An Spezialwerken seien genannt: F. Henning, Temperaturmessung. Braunschweig 1915 (Vieweg); Keinath, Elektr. Temperaturmeßgeräte. München u. Berlin 1923 (Oldenbourg), dieses besonders mit Berücksichtigung technischer Verfahren; ferner W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik. 2. Aufl. Leipzig 1922 (J.A. Barth); Burgeß u. Le Chatelier, Measurement of high Temperatures; Holborn, Scheel u. Henning, Wärmetabellen. Braunschweig 1919 (Vieweg).

Sämtliche Verbindungsstellen von verschiedenen Metallen müssen zur Vermeidung von Thermokräften durch (Öl-)Bäder auf konstante Temperatur gebracht werden oder so angeordnet sein, daß die Thermokräfte sich gegenseitig kompensieren. Aus diesem Grunde stellt man die Zuleitungen zum Thermometerwiderstand auf beiden Seiten aus demselben Material her. Um die Widerstandsänderungen der Zuleitungsdrähte, welche die Temperaturänderung teilweise mitmachen, zu kompensieren, bringt man dicht neben den Zuleitungsdrähten eine Drahtschleife (sog. Kompensator) aus demselben Material und von denselben Dimensionen an, die in den Zweig eingeschaltet ist, welcher den konstanten Vergleichswiderstand enthält.

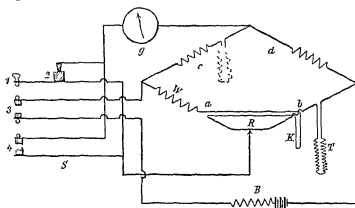


Fig. 438.

Die Widerstandsvergleichung erfolgt entweder nach dem elektrometrischen Kompensationsverfahren, welches S. 498 besprochen ist, oder mittels der Wheatstoneschen Brückenschaltung. Um etwaige thermoelektrische Kräfte im Galvanometerzweige möglichst unschädlich zu machen, läßt man das Galvanometer bis unmittelbar vor der Messung in sich geschlossen und zählt die Ausschläge von der Ruhelage des in sich geschlossenen Galvanometers. Um die erforderlichen Umschaltungen bequem machen zu können, dient der sog. thermoelektrische Schlüssel (Callendar) aus vier federnden Lamellen (Fig. 438, *S*), die mit isolierenden Knöpfen (Kreise in der Figur) und metallischen Kontakten (schwarze Rechtecke) versehen sind. Die Art der Verwendung geht aus der Figur hervor. Hier sind *a*, *b*, *c*, *d* die vier Zweige der Wheatstoneschen Anordnung, *T* das Widerstandsthermometer, *W* der konstante Vergleichswiderstand; in demselben Zweige ist der Kompensator *K* eingeschaltet. *B* ist die primäre Strom-

quelle mit Regulierwiderstand, R ein Schleifkontakt, G das Galvanometer und S der thermoelektrische Schlüssel. Beim Niederdrücken von 1 wird zunächst der Galvanometerkreis bei 2 geöffnet, darauf bei 3 der Hauptstrom geschlossen und endlich bei 4 der Galvanometerkreis wieder geschlossen.

Die Temperaturempfindlichkeit kann verdoppelt werden, wenn zwei gegenüberliegende Zweige gleichzeitig der Temperaturänderung ausgesetzt werden, wie in Fig. 438 durch punktierte Linien angedeutet ist.

Handelt es sich um die Messung von kleinen Temperaturdifferenzen, so benutzt man in zwei benachbarten Zweigen zwei identische Widerstandsthermometer. Falls das Galvanometer verschiedene Schaltungen gestattet, macht man dessen Widerstand möglichst gleich dem Widerstand eines jeden der vier Zweige. Betragen die Temperaturdifferenzen weniger als $0,001^\circ$, so sind nur hochempfindliche Galvanometer brauchbar. Mit den besten Zeigerinstrumenten mit Bandaufhängung (Siemens u. Halske, Keiser u. Schmidt, Hartmann u. Braun) kommt man bis etwa $0,01^\circ$.

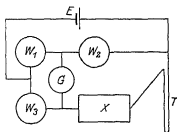


Fig. 439

Bei sehr kleinen Temperaturänderungen wird man den Ausschlag des Galvanometers ablesen können, statt den Widerstand zu ändern¹⁾; um dabei den Koeffizienten des Galvanometers jederzeit prüfen resp. bestimmen zu können, bringt man in X einen kleinen Zuschaltwiderstand an, welcher der größten zu messenden Temperaturänderung entspricht. Die beobachteten Temperaturen stellen sich dann als Verhältnisse von Galvanometerausschlägen dar, deren Einheit der durch den Zuschaltwiderstand hervorgebrachte Ausschlag ist. Die diesem entsprechende Temperatur muß besonders bestimmt werden.

Die Empfindlichkeit der Anordnung hängt natürlich außer vom Temperaturkoeffizienten des Thermometerdrahtes auch von dessen absolutem Widerstande und vom Galvanometer ab. Sie berechnet sich aus den allgemeinen Stromverteilungsgesetzen in folgender Weise für eine bequeme Schaltung.

1. In der Fig. 439 seien $W_1 = W_2 = W_3$ drei gleiche Widerstände, T der des Thermometers, X ein meßbar veränderlicher Widerstand von der Größe $X = W_1 - T$. Die angelegte Spannung betrage E Volt, das

¹⁾ Vgl. z. B. Drucker, Jiménez u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 90, 513 (1915)

Galvanometer habe W Ohm und zeige e Volt noch eben an (etwa $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ Skalenteil). Einem solchen Ausschlage entspricht dann die Veränderung von X um den kleinen Betrag x , der also die Empfindlichkeitsgrenze darstellt. Es fließt in diesem Falle im ganzen System der Gesamtstrom J_1 den man bei hinreichend kleinem Werte von x praktisch gleich $J = E \cdot \frac{2}{W_1 + W_2}$ setzen darf, ferner ist die Stromstärke im

Galvanometer $i = \frac{e}{W}$. Dann ist $x = W_1 \cdot \frac{4i \left(\frac{W}{W_1} + 1 \right)}{J + i \left(\frac{W}{W_1} + 2 \right)}$, wobei das

zweite Glied im Nenner kaum in Betracht kommt. Wenn $B \cdot W_1 = 50$ Ohm, $W = 500$, $E = 2$ Volt, $T = 44$, $X = 6$, $e = 2 \cdot 10^{-5}$ Volt (etwa die Verhältnisse bei einem Platininstrument üblicher Größe und einem hochempfindlichen Zeigergalvanometer [vgl. S. 417, Anm. 2]), so wird $x \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Ohm; man kann also, da $\frac{2 \cdot 10^{-3}}{50} = 4 \cdot 10^{-5}$ und 1° bei Platin der Bruchteil $3,9 \cdot 10^{-3}$ des Thermometerwiderstandes entspricht, $\frac{4 \cdot 10^{-5}}{3,9 \cdot 10^{-3}} \approx 0,01^\circ$ noch erkennen.

Analog berechnet sich die Empfindlichkeit für andere Schaltungen. Ganz allgemein gilt für die vier Widerstände $w_1 \dots$ einer Wheatstone-Brücke, die zugehörigen Stromstärken $i_1 \dots$, den Gesamtstrom J und die Galvanometerwerte i und w , wobei i Abweichung von der Kompensationsstellung entspricht,

$$i_1 = \frac{(i_3 - i) w_2 - i w}{w_1} = \frac{i_3 w_3 + i (w + w_3)}{w_3}$$

$$i_3 (w_3 + w_1) = J w_3 - i w.$$

Steigerung der Empfindlichkeit kann man durch Vergrößerung der Betriebsspannung E erzielen. Die überhaupt zulässige Belastung bestimmt sich aber nicht nur durch die eine Forderung, daß sie den Draht nicht schädigen darf, sondern wird noch wesentlich vermindert durch die zweite, daß das Thermometer möglichst nicht warmer werden soll als das zu messende Objekt. Demnach kommen Wärmeableitung vom Thermometer und Wärmekapazität der Umgebung (Bad) in Betracht. Es würde also am besten Thermometerwiderstand und Betriebsspannung so klein zu wählen sein, als die Empfindlichkeit des Galvanometers (bei bestimmter Genauigkeit des Ergebnisses) erlaubt. Eine untere Grenze ist hier durch sekundäre Umstände (Übergangswiderstände, Thermokräfte) gezogen.

Bei weniger genauen Messungen größerer Temperaturunterschiede kann auch Wechselstrom (mit Telephon als Nullinstrument) benutzt werden. Die Zweige *c* und *d* können durch einen Meßdraht gebildet werden, wobei die Temperaturen direkt auf der Skala des Meßdrahtes notiert werden. Thermokräfte sind bei symmetrischen Wechselströmen nicht störend.

Statt dieser Schaltung kann man die Poggendorfsche Kompensationsanordnung (Kap. 15, S. 461) benutzen. Hier hängt die Empfindlichkeit, da man die Vergleichsspannung und das Brückenverhältnis beliebig wählen kann, wieder nur vom Galvanometer ab, das nicht als Spannungs-, sondern als Stromanzeiger wirkt. Ist etwa der Brückendraht 1 m lang und liegt an ihm die Spannung von 1 Volt, so entspricht 0,1 mm 10^{-5} Volt, d. h. bei den eben erwähnten Zeigerinstrumenten 1° bis $0,2^{\circ}$. Verkleinerung der Betriebsspannung oder Verfeinerung der Ablesung hilft also nicht, da hier die Anzeigegrenze des Instrumentes erreicht ist, und man kommt nur mit Spiegelgalvanometern weiter.

Formen des Widerstandsthermometers. Das eigentliche Widerstandsthermometer besteht meist aus Eisen-, Nickel- oder Platindraht; besonders Platin hat sich bewährt, das für höhere Temperaturen (bis etwa 1300°) allein in Betracht kommt. Es muß sehr rein sein und wird vor dem Gebrauch (elektrisch) ausgeglüht. Man wird den Widerstand aus praktischen Gründen groß wählen, also dünne, lange Drähte und Bänder verwenden. Für Messungen bei Temperaturen unter 500° wickelt man den Draht auf einen Glas- resp. Glimmerrahmen oder ein Glimmerkrenz. Soll das Thermometer in leitenden Flüssigkeiten verwendet werden, so muß der Draht isoliert werden, wozu in erster Linie echter japanischer Lack geeignet ist; viel weniger widerstandsfähig und dauerhaft sind Überzüge von Kautschuklösung und Zaponlack¹⁾.

Bei höheren Temperaturen muß der Platindraht sorgfältig vor der Einwirkung von Flammgasen, sowie vor der Berührung mit siliziumhaltigen Stoffen geschützt werden. Für einen großen Temperaturbereich brauchbar ist das in Quarzglas eingeschmolzene Platinwiderstandsthermometer der Firma Heraeus (Hanau), das auch von der Physik.-Techn. Reichsanstalt geeicht wird²⁾.

Gut bewährt hat sich die analoge Beckmannsche Anordnung³⁾ (Fig. 440), bei welcher der Platindraht in Glas eingeschmolzen ist.

¹⁾ Vgl. jedoch Cohen.

²⁾ Vgl. Zeitschr. f. Instrum. 27, 116 (1907); Wigand, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 285 (1908).

³⁾ Beckmann u. Waentig, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 67, 29 (1910); ferner Drucker, Jiménez u. Kangro l. c.

Nächst Platin ist, besonders für Temperaturen unterhalb seines Umwandlungspunktes (340°), Reinnickel ein geeignetes Material¹⁾, da es den größten Temperaturkoeffizienten hat (etwa 0,6 % pro Grad. Soll es in der Form Fig. 440 auf Glas gewickelt verwendet werden, so muß es außerhalb an durch die Wand geschmolzenem Platindraht befestigt werden, da sonst die Durchführung nicht zuverlässig wird. Man überzieht dann die fertige Wicklung mit Japanlack. Für sehr tiefe Temperaturen hat man Bleidraht²⁾ verwendet, doch ist dieses Material schwerer gleichmäßig herzustellen und noch nicht sehr eingehend geprüft.



Gute Drähte aus reinem Platin oder Nickel geben sehr brauchbare Instrumente, deren Angaben sich in langen Zeiträumen nur wenig ändern. Unreines Metall ist meist etwas weniger zuverlässig. Es empfiehlt sich jedenfalls die auf Glas oder Quarz straff gewickelten Drähte nach Fig. 440 öfter nachzuprüfen oder wie Quecksilberthermometer künstlich zu altern.

Eichung von Widerstandsthermometern. Die Widerstandsthermometer müssen vor dem Gebrauch in bezug auf einige Temperaturpunkte, innerhalb deren die zu messenden Temperaturen liegen, graduiert werden. Zur Eichung dienen anderweit bestimmte Siede- und Schmelzpunkte (s. w. u.), oder man führt eine Vergleichung mit geprüften Thermometern aus. Es wird dies dadurch erforderlich gemacht, daß die Abhängigkeit des Widerstandes w von der Temperatur keine streng lineare ist; eine Gleichung $w = a + bt + ct^2$ oder $t = a + \beta w + \gamma w^2$ pflegt zu genügen.

Fig. 440. Die Eichung erfolgt wie bei Quecksilberthermometern am besten mit Hilfe thermometrischer Fixpunkte (s. S. 102), ungeschützte Drähte müssen natürlich mittels einer Hülle vor chemischem Angriff bewahrt werden. (Geeignet ist ein Anstrich von echtem japanischem Lack.) Die bei Quecksilberthermometern besonders unsichere Fadenkorrektur (siehe S. 94) fällt hier ganz fort, es soll aber das Instrument so tief in das Bad reichen, daß die Lötstellen der Zuführungsdrähte gleiche Temperatur haben. Die Temperaturänderung soll nicht sehr rasch erfolgen.

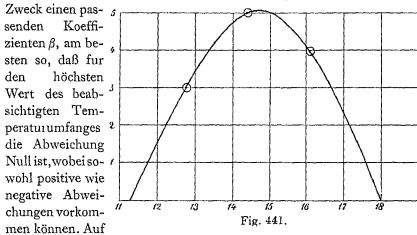
¹⁾ Als Reinnickeldraht im Vakuum „geschmolzen“, von Heräus zu beziehen.

²⁾ Nernst, Ann. d. Phys. (4) 36, 395 (1911); Henning, Zeitschr. f. Instrum. 34, 116 (1914). Vgl. weiterhin Holborn, Scheel u. Henning, „Wärmstabellen“ (s. o.), auch bezüglich anderer Metalle, sowie Henning, Temperaturmessung (s. o.).

Die gewonnenen Eichwerte stellt man mittels einer quadratischen, bei sehr großen Temperaturgebieten auch einer kubischen Interpolationsformel dar.

Bei sehr tiefen Temperaturen versagen diese Formeln und die Eichung selbst verliert an Genauigkeit, wegen der dort stattfindenden starken Abnahme des Widerstandes der Metalle (Kamerlingh-Onnes).

Für die graphische Interpolation verfährt man zweckmäßig so, daß man nicht die Beziehung zwischen w und t aufträgt, sondern nur die Abweichung von der linearen Beziehung; man wählt für diesen



diese Weise wird die graphische Interpolation viel genauer, da ihre Fehler nunmehr klein von zweiter Ordnung gegenüber der Hauptgröße werden. Ein derartiges Verfahren ist überall anzuwenden, wo die darzustellende Funktion eine solche bequeme Zerlegung gestattet.

Sind z. B. die folgenden Widerstände beobachtet:

t	0°	50°	100°	150°	200°
w	11,25	12,78	14,39	16,10	17,95

so bilden wir eine Gleichung von der Form $t = a + \beta w + \delta$, wo δ die graphisch aufzutragende Korrektionsfunktion ist; δ soll für $t = 0^{\circ}$ und $t = 200^{\circ}$ Null betragen. Dann ist $\beta = \frac{200}{6,70} = 29,85$ und $a = -334,5$,

so daß wir die Gleichung haben $a + \beta w = [t] = -334,5 + 29,85w$. Diese ergibt folgende Tabelle:

w	t	$[t]$	δ
11,25	0°	0°	0,0
12,78	50°	$47,0^{\circ}$	3,0
14,39	100°	$95,0^{\circ}$	5,0

w	t	$[t]$	δ
16,10	150°	146,1°	3,9
17,95	200°	200°	0,0

und die Kurve Fig. 441

Um hiernach beispielsweise die Temperatur zu berechnen, welche dem beobachteten Widerstande $w = 15,00$ zugehört, berechnen wir $[t]$ aus der Gleichung $[t] = -334,5 + 29,85w$ zu $113,3^\circ$ und entnehmen aus der Kurve, daß bei $w = 15,00$ eine Korrektur von $+5,0^\circ$ zuzufügen ist, woraus sich $t = 118,3^\circ$ ergibt.

Ebenso bequem ist folgendes Verfahren¹⁾. Es seien beobachtet an einem Platinthermometer:

t°	+44,13	+16,58	0,00	-21,58	-78,8	-87,3	-190,3
W	47,607	43,736	41,386	38,310	30,098	28,851	13,422
x	0,1410	0,1417	—	0,1424	0,1432	0,1435	0,1470

Man bildet den „mittleren Temperaturkoeffizienten“ $\frac{W_t - W_0}{t} = x$

und stellt ihn entweder mit W als Kurve oder auch durch eine Gleichung dar. Aus dieser Kurve, die also hier nahezu eine Gerade ist, entnimmt man für jeden beobachteten Wert von W das zugehörige x und bildet den Quotienten $t = \frac{W - W_0}{x}$, wofür vierstellige Logarithmen ausreichen. (Beispiel: Gefunden $W = 30,246$, also $x = 0,1432$ und $t = \frac{30,246 - 41,386}{0,1432} = -77,80$.)

Thermoelemente. Die thermoelektrische Messung beruht auf der Tatsache, daß in einem aus verschiedenen metallischen Leitern gebildeten Kreise ein Strom fließt, wenn darin ein Temperaturgefälle besteht. Die Meßanordnung ist im Prinzip sehr einfach: man bringt die eine Stoßstelle („Lötstelle“) der Kombination auf die zu bestimmende Temperatur t_1 , die andere an ein empfindliches Voltmeter V . Es muß aber dafür gesorgt werden, daß die zweite „Lötstelle“ ebenfalls



Fig. 442.

eine definierte Temperatur t_2 hat, und das geschieht nach Anordnung der Fig. 442, indem man die offenen Enden des Thermoelementes elektrisch isoliert in je einen Behälter von genau gleicher Temperatur t_2 legt und von dort mit Drahten ableitet, die beide aus dem gleichen Materiale bestehen, und zwar am besten demjenigen, aus welchem die Voltmeter-

¹⁾ Drucker, Jiménez u. Kangro, l. c.

klemmen angefertigt sind, damit nicht an diesen eine weitere Thermokraft auftritt. Jedenfalls soll t_2 möglichst nahe der Temperatur des Voltmeters liegen, also der Zimmertemperatur. Da für diese eine Badmasse von genügend sicher definierter Temperatur noch nicht erprobt ist¹⁾, wählt man meist reines Eis für t_2 .

Als Material kommen folgende Kombinationen in Betracht:

1. Platin—Platin-Rhodium (10 %). Die Thermokraft ist relativ klein, jedoch gut definiert, und besonders für hohe Temperaturen (1600°) geeignet²⁾.

Der positive Strom fließt an der warmen Lötstelle vom Platin weg.

2. Konstantan-Eisen, Konstantan-Silber, Konstantan-Kupfer. Besonders für tiefe Temperaturen geeignet, nicht oberhalb 600° (Eisen), 700° (Silber, Kupfer). Man fertigt sie durch Zusammenschmelzen selbst an. Die Thermokraft ist wesentlich größer als bei den Platinkombinationen, der positive Strom fließt an der warmen Lotstelle vom Konstantanweg.

3. Andere Kombinationen. Nickel—Chromnickel³⁾, Kohle—Nickel⁴⁾. Das Nickel entspricht dem Platin resp. Konstantan bzw. der Stromrichtung. Wie Eisen hat Nickel einen Verwandlungspunkt, der Unsicherheiten der Anzeige verursachen kann. Silber—Nickel⁵⁾ und andere Kombinationen⁶⁾ scheinen recht brauchbar zu sein, bedürfen aber noch genaueren Studiums.

Die Thermokraft der angeführten Elemente läßt sich meist durch eine quadratische Formel mit der Temperatur verbinden. Für sehr große Intervalle hat man auch kubische Glieder hinzugefügt oder geschlossene Formeln aufgestellt. Es ist indessen im allgemeinen wohl eine Zerlegung größerer Temperaturintervalle in kleinere zu empfehlen, für deren jedes dann eine quadratische Gleichung genügt. Besonders dann wird man so verfahren, wenn, wie z. B. beim Nickel, durch den Umwandlungspunkt (375°) ein reeller Grund für eine Intervallgrenze gegeben ist⁷⁾.

¹⁾ Brauchbar wäre vielleicht Eisessig (16,6°).

²⁾ Zu beziehen von Heraus, Hanau.

³⁾ Zu beziehen von Siemens u. Halske, Berlin.

⁴⁾ Wegen der durch die Kohle bedingten schweren Form wesentlich nur für technische Zwecke geeignet (Öfen). Zu beziehen von Paul Braun u. Co., Berlin N. 113

⁵⁾ v. Hevesy u. Wolff, Phys.-Ztg. 11, 473 (1910).

⁶⁾ Dannecker, Ann. d. Phys. (4) 42, 1504 (1913), s. a. Keinath, Elektr. Temperaturmeßgeräte 1923.

⁷⁾ Vgl. die instruktive graphische Zusammenstellung bei Keinath, Elektr. Temperaturmeßgeräte, S. 4 u. 5.

Die einzelnen Exemplare der gleichen Kombination können infolge von Materialunterschieden merklich voneinander verschieden sein. Benutzt man für die Thermokraft ϑ folgende Formel:

$$\vartheta = a \left(\frac{t}{100} \right) + b \left(\frac{t}{100} \right)^2 + c \left(\frac{t}{100} \right)^3$$

in welcher der Bequemlichkeit wegen also die Celsius-temperatur in Hektograden ausgedrückt ist, so erhält man bei den gebräuchlichen Elementen folgende Näherungswerte¹⁾ in Millivolt.

Kombination	a	b	c	Intervall
Platin-Platin+Rhodium 0,9:0,1	+ 0,664	+ 0,0388	- 0,00096	0° 1700°
Konstantan-Kupfer ²⁾ . .	+ 3,60	+ 0,445	- 0,023	- 185° + 500°
Konstantan-Silber ²⁾	+ 3,78	+ 0,355	- 0,015	0° + 600°
Konstantan-Eisen ²⁾	+ 4,76	+ 0,317	- 0,036	- 185° + 600°
Konstantan-Chromnickel . .	+ 5,32	+ 0,406	- 0,020	0° 900°

Nickel — Chromnickel und Nickel — Kohle geben größere Werte als Pt — PtRh, aber kleinere als die anderen Kombinationen.

Sehr große Thermokraft haben die Paare (95 Bi + 5 Sn) — (97 Bi + 3 Sn)³⁾ und Bi-Sb.

Die stets erforderliche und bei langdauernden Versuchsreihen sowie nach Benutzung des Elementes bei stark verschiedenen Temperaturen⁴⁾ zu wiederholende Eichung erfolgt entweder mit Hilfe von Fixpunkten oder geprüften Quecksilberthermometern (vgl. darüber Kap. 4 und 5).

Es kommt noch eine zweite Methode in Betracht, die insbesondere den sehr konstanten Schmelzpunkt des Goldes mit geringen Mitteln zu verwenden gestattet. Man zerschneidet das Thermoelement an der Lötstelle und schmilzt (im Gebläse) zwischen die beiden Enden ein Stückchen dünnen Drahtes aus chemisch reinem Gold. Das Ganze wird möglichst spannungsfrei in das Innere eines allseitig geschlossenen Tiegels gebracht, der allmählich von außen geheizt wird. Man beobachtet dauernd die E.K. des Elements. Die höchste beobachtete E.K. im

¹⁾ Es ist also 0,01 ϑ die Thermokraft in Millivolt pro Grad. Weitere Angaben: Roth-Scheel, Tabellen. 5. Aufl.; Keinath, Elektr. Temperaturmeßgeräte; Holborn, Scheel u. Henning und „Wärmetabellen“; White, Dickinson u. Muller, Phys. Rev. 31, 135, 159 (1910).

²⁾ Richards u. Richter, Journ. Am. Chem. Soc. 39, 231 (1917), siehe z. B. Hoffmann u. Schulze, Elektrotechn. Zeitschr. 1920, S. 427.

³⁾ Pfund, Phys.-Ztg. 13, 870 (1912).

⁴⁾ Bei sehr hohen Temperaturen erfolgt besonders bei den Pt-Kombinationen Zerstäubung und damit Änderung der Thermokraft.

Moment der Stromunterbrechung (infolge Durchschmelzen des Goldes) entspricht dem Schmelzpunkt des Goldes.

Die Eichkurve wird wie bei Widerstandsthermometern dargestellt (s. o.).

Zur Messung der Thermokraft gibt es verschiedene Schaltungen. Die einfachste ist die Anlegung der Ableitungsdrähte (Fig. 442) an einen direkt zeigenden Spannungsmesser oder für noch höhere Empfindlichkeit an ein Spiegelgalvanometer. Das Instrument soll einen Widerstand haben, der möglichst gleich dem des Elementes ist. Dies wird aber nur dann möglich sein, wenn man sehr dünne Elementdrähte hat, was nur selten vorkommt, denn empfindliche Galvanometer von weniger als 5 Ohm sind kaum herstellbar. Man kann deshalb bei dieser Anordnung die Thermokraft nicht voll zur Meßwirkung bringen. Indessen ist es selbst mit Zeigergalvanometern möglich, recht gute Genauigkeit zu erzielen. Die besten Instrumente dieser Art¹⁾, mit Bandaufhängung des Drehspulsystems, erlauben etwa 10^{-5} Volt — unter Umständen noch weniger — abzulesen. Dies entspricht bei einem Platinrhodiumelement rund 1° , bei einer der Konstantankombinationen etwa $0,2^{\circ}$. Spiegelgalvanometer erlauben wesentlich feinere Messung.

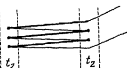


Fig. 443.

Ganz wesentliche Vergrößerung der Empfindlichkeit erreicht man aber durch Serienschaltung von mehreren Elementen zu Thermosäulen. Das Prinzip der Anordnung zeigt Fig. 443. Die Spannung wächst proportional der Zahl der Einzelelemente, und man hat für gewisse Zwecke (Kryoskopie, vgl. Kap. 12 und unten S. 591) 10, 20 und mehr Elemente hintereinander geschaltet. Bei 10 Konstantanelementen würde man also (s. o.) schon $0,02^{\circ}$ mit Zeigerinstrumenten erkennen können²⁾.

Thermoelemente müssen im allgemeinen gegen chemische Einwirkung geschützt werden; man versieht sie mit einseitig geschlossenen Schutzrohren aus Glas, Porzellan, Quarz, Marquardtmasse oder Metallen, von denen sie aber elektrisch isoliert sein müssen. (Die beiden

¹⁾ Siemens u. Halske, Hartmann u. Braun, ferner Instrumente von Keiser u. Schmidt, Berlin, von Nadir (Kadelbach u. Randhagen, Berlin). Diese Instrumente erhalten auf Wunsch auch eine Temperaturteilung für eine bestimmte Elementart.

²⁾ Man kann diese Thermosäulen so empfindlich bauen, daß sie sich für Strahlungsmessungen eignen; vgl. Rubens, Zeitschr. f. Instrum. 18, 65 (1898), vgl. unten.

Schenkel dürfen einander auch nicht berühren; dies verbindet man durch übergezogene Kapillarröhren aus Glas oder Porzellan¹⁾). Indessen wird natürlich durch die Schutzrohre der thermische Ausgleich gehemmt, was dann stört, wenn Temperaturschwankungen zu beobachten sind²⁾).

Von Wichtigkeit sind ferner folgende Punkte.

An der Lötstelle pflegt ein allmählicher Übergang in der Zusammensetzung beider Drähte zu bestehen. Richtige Anzeige ist aber nur dann zu erwarten, wenn jeder Draht langs des Temperaturgefalles homogen ist. Deshalb ist der Draht von der Lötstelle an mindestens 1 cm weit, besser noch tiefer, in das zu messende Temperaturbad einzuführen³⁾). Dies ist auch darum anzuraten, weil die gute Wärmeleitfähigkeit der Metalle — besonders in Objekten geringer Wärmekapazität, wie Gasen — zu Abkühlung der Lötstelle unter die Objekttemperatur führen kann, um so mehr, je dicker die Drähte sind. (Die normale Drahtdicke ist 0,4 bis 0,6 mm, jedoch sind auch 0,2 mm meist fest genug, und man ist, besonders zur Verfolgung rascher Temperaturschwankungen, bis zu 0,02 mm herabgegangen.)

Bei Bruch von Elementdrahten ist Ersatz durch neue besser als Reparatur. Jedoch kann man auch, allerdings etwas weniger verlässlich, mit ausgebesserten Drähten arbeiten. Nur vermeide man Löten oder Schweißen der Bruchstelle, sondern wickle einfach beide Enden umeinander.

Die Formen der Thermoelemente sind recht verschieden. Außer den gewöhnlichen Drahtpaaren der einfachen Elemente und Säulen (Fig. 442 u. 443) kommen auch Stäbchenkombinationen vor. Weiterhin hat man die Drahtbatterien (Fig. 443) in passender Form für feine Differentialmessungen verwendet, wobei es möglich war, noch Unterschiede von etwa 10^{-6} Grad zu messen, was häufig viel genauer ist als nötig⁴⁾).

¹⁾ Erhältlich bei der Staatl. Manufaktur in Berlin.

²⁾ Hinsichtlich der Montage für technische Instrumente vgl. Keinath (S. 589, Anm. I).

³⁾ Nähere Erörterung bei W. P. White, Journ. Am. Chem. Soc. 36, 1856, 2202 (1914), ref. Zeitschr. f. Instrum. 35, 243, 263 (1915); ferner Phys. Rev. 23, 449 (1906) u. 31, 135, 159 (1910).

⁴⁾ Vgl. etwa Hausrath, Diss. Göttingen 1901; Ann. d. Phys. (4) 9, 522 (1902); Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 31 (1907); Flügel, ebenda 79, 577 (1912); Hall, Harkins u. Roberts, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2643, 2674 (1916); Adams, ebenda 37, 481 (1915); Rodebush, ebenda 40, 1204 (1918); Magnus, Ann. d. Phys. (4) 31, 599 (1910); Bedford, Proc. Roy. Ac 83A, 454 (1910).

Soll das Thermoelement für Strahlungsmessungen dienen, wie etwa die oben (S. 590) zitierte Melloni-Rubenssche Säule, so empfiehlt sich Einschluß in ein Vakuum, um den Wärmeverlust der dünnen Drähte an die Luft zu vermeiden. Die Empfindlichkeit wird dadurch sehr erhöht (Vakuumthermoelemente)¹⁾.

Bisweilen soll mit dem Thermoelement die Temperatur eines bestimmten Punktes eines Leiters (Ofenrohr) gemessen werden. In diesem Falle besteht die Gefahr der Fehlmessung infolge von Wärmeableitung besonders stark. Man darf dann nicht nur die Lotstelle an den zu untersuchenden Punkt *P* legen (Fig. 444 a), sondern muß auch die beiden Drähte auf eine längere Strecke Fig. 444 b und c mit der warmen Stelle in Berührung bringen²⁾.

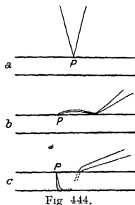


Fig. 444.

Derartige Anordnungen können als sogenannte Thermokreuze zur Messung der Wärmeentwicklung in einem Drahte (auch durch Wechselstrom) dienen.

Neunzehntes Kapitel

Chemische Dynamik

Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Reaktionsgeschwindigkeiten im homogenen System. Um den Fortschritt des chemischen Vorganges zu beobachten, bedarf es eines Verfahrens, welches in jedem Augenblicke die Bestimmung der Zusammensetzung gestattet. Gewöhnlich ist die anfängliche Zusammensetzung bekannt, und der Zustand im Verlaufe der Reaktion läßt sich in bezug auf die Zeit durch eine einzige Veränderliche ausdrücken, wenn auch mehrere Stoffe an dem Vorgange teilnehmen. So erfahren in einem Gemenge aus Alkohol und Essigsäure vier Stoffe im Laufe der Zeit eine Änderung ihrer Menge: Alkohol und Essigsäure nehmen ab, Wasser und Essigester, die sich durch deren Wechselwirkung bilden, nehmen zu. Sind aber die

¹⁾ Lebedew, Ann. d. Phys. (3) 56, 12 (1895); (4) 9, 209 (1902); Schaefer, Zeitschr. f. Instrum. 25, 33 (1905); Pfund, Phys.-Ztg. 13, 870 (1912); Knopp, ebenda 10, 444 (1909). Dort weitere Literatur.

²⁾ Vgl. z. B. van Ruisum, Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Ingen. 62, Heft 36 (1918).

ursprünglichen Mengen der vier Stoffe, in Molen gemessen, m, n, m' und n' , so sind sie zu irgendeiner Zeit $m - x, n - x, m' + x$ und $n' + x$, und der Zustand ist durch die einzige Veränderliche x vollkommen definiert. Hiervon findet nur dann eine Abweichung statt, wenn mehrere unabhängige Reaktionen gleichzeitig verlaufen.

Zur Bestimmung der Veränderlichen können sehr verschiedene Methoden dienen, die man in physikalische und chemische einteilen kann. Da nämlich die meisten physikalischen Eigenschaften eine Funktion des chemischen Zustandes der Flüssigkeit sind, kann man jede von ihnen als ein analytisches Hilfsmittel zur Ermittlung des Zustandes benutzen, und wird von den zahlreichen Möglichkeiten diejenige wählen, welche die vorteilhafteste Vereinigung von Bequemlichkeit der Ausführung und Genauigkeit des Ergebnisses erkennen läßt.

Die hier zu verwendenden Eigenschaften kann man als allgemeine und spezielle bezeichnen; erstere haben nicht nur für den zu bestimmenden Stoff, sondern auch für alle anderen Stoffe, welche zugegen sind, wie Lösungsmittel und dergleichen, einen endlichen Wert; so kommt z. B. jedem Stoffe ein spezifisches Volum oder eine Wärmekapazität zu. Die speziellen Eigenschaften haben endliche Werte nur für einzelne Stoffe, während sie für viele oder die meisten anderen Stoffe nahezu den Wert Null haben; hierzu gehören optisches Drehvermögen, selektive Absorption, elektrische Leitfähigkeit, Löslichkeit in einem zweiten (mit dem ersten nicht mischbaren) Lösungsmittel, elektromotorische Wirksamkeit usw.

Zu analytischen Zwecken sind die speziellen Eigenschaften durchschnittlich viel besser zu verwerten als die allgemeinen. Denn sie ändern sich in einer Lösung den Stoffmengen, denen sie zukommen, proportional, und der Fehler in einer Messung einer solchen Eigenschaft bringt einen gleichen relativen Fehler in der daraus berechneten Stoffmenge vor. Dagegen kann man bei allgemeinen Eigenschaften die Änderung in der Menge eines Bestandteils nur als Differenz zweier Zahlen, welche die Summe jener Eigenschaften für das ganze Gemenge in den beiden zu vergleichenden Zuständen darstellen, ableiten, und die relativen Versuchsfehler multiplizieren sich in dem Verhältnis, in welchem jene Differenz zum Gesamtwert der Eigenschaft steht. Diese Vervielfältigung der Versuchsfehler beträgt unter Umständen sehr viel; Faktoren wie 100 oder 1000 sind nicht selten, so daß zu solchen Zwecken nur solche allgemeinen Eigenschaften angewendet werden können, welche eine sehr genaue zahlenmäßige Bestimmung gestatten¹⁾.

¹⁾ Über einige besondere Fälle vgl. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Ahrens' Sammlung, Bd. 10, Heft 1 u. 2.

Man wird also in jedem gegebenen Falle zunächst untersuchen, ob man geeignete spezielle Eigenschaften ausfindig machen kann, die sich zu analytischen Zwecken benutzen lassen, und im Falle, daß solche nicht vorhanden oder nicht anwendbar sind, zu den allgemeinen übergehen. Von diesen wird man diejenige wählen, welche die genaueste Differenzbestimmung gestattet, oder bei gegebener Genauigkeit die, deren Messung am bequemsten und schnellsten möglich ist.

Die Verfolgung des zeitlichen Verlaufes chemischer Reaktionen wird fast ausschließlich bei konstanter Temperatur vorgenommen, und die genaue Einhaltung dieser Bedingungen bildet wegen der großen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit mancher chemischen Reaktionen hier eine der wesentlichsten Maßregeln (vgl. das Kap. „Thermostaten“). Gelegentlich wurde auch der Verlauf von sich adiabatisch abspielenden Reaktionen verfolgt¹⁾.

Über die Technik der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten unter hohem Druck vgl. E. Cohen und W. Schut²⁾.

Gasreaktionen. Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes von Gasreaktionen wurde bisher entweder, wenn sich bei der Reaktion die Zahl der Moleküle ändert, manometrisch oder auch durch Abschrecken und chemische Analyse verfolgt³⁾.

Über die Ermittlung großer Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen mit Hilfe der Messung der Schallgeschwindigkeit vgl. A. Einstein⁴⁾, E. Grüneisen und E. Goens⁵⁾. Über die Verfolgung der räumlichen Fortpflanzung von Gasreaktionen H. B. Dixon⁶⁾, J. Wheeler⁷⁾.

Flüssige Systeme. Die chemischen Methoden beruhen auf den Hilfsmitteln der analytischen Chemie und lassen sich in gewichts- und maßanalytische teilen. Für unsere Zwecke werden wir, wenn irgend möglich, die letzteren vorziehen, da sie bei großer Genauigkeit unverhältnismäßig weniger Zeit beanspruchen. Alkalimetrische und jodometrische Messungen werden im Vordergrund stehen, auch sind Methoden, die auf die Volumbestimmung von Gasen hinauskommen, vielfach vorteilhaft zu verwenden.

¹⁾ Vgl. G. Bredig u. F. Epstein, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 42, 341 (1905).

²⁾ Piezochemie kondensierter Systeme. Leipzig 1919.

³⁾ Vgl. besonders M. Bodenstein, Gasreaktionen in der chem. Kinetik. Leipzig 1899.

⁴⁾ Preuß. Akad. d. Wiss. 1920, 380.

⁵⁾ Ann. d. Physik 72, 193 (1923).

⁶⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 99, 588 (1911).

⁷⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 105, 2003 (1914).

Bei Verwendung von chemisch-analytischen Methoden ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß während der Ausführung der Analyse (häufig auch durch die analytisch-chemischen Reaktionen selbst) der Zustand des zu analysierenden Gemenges sich ändert. Es dürfen daher nur solche analytische Methoden verwendet werden, deren wesentliche Operation so wenig Zeit erfordert, daß die inzwischen eintretenden Änderungen nur Verschiebungen im Resultat bedingen, die innerhalb der zulässigen Fehler fallen. Je langsamer die zu untersuchende Reaktion verläuft, um so weniger ist man im allgemeinen in der Wahl der analytischen



Methoden beschränkt; man wird andererseits bei rasch verlaufenden Vorgängen gezwungen sein, unter Verzicht auf größere Genauigkeit die rascheste Methode zu verwenden. Zum raschen Abpipettieren benutzt man vorteilhaft Pipetten, die mit Dreiweghahn versehen sind (Fig. 115). Man saugt bis über den Hahn an, schließt durch eine halbe Drehung die Pipette ab und entleert nur den unteren Teil durch eine zweite halbe Drehung. Auch sogenannte Überlaufpipetten sind sehr empfehlenswert. Ihre Anwendung ergibt sich ohne weiteres aus der Betrachtung der nebenstehenden Figur. Sehr vorteilhaft ist es, um rasche Füllung der Pipetten zu bewirken, das Ansaugen nicht mit dem Munde, sondern mit einem evakuierten Windkessel (vgl. S. 201) vorzunehmen (zumal bei größeren Pipetten).

Man wird ferner bei Fällungsanalysen die erste Ausfällung, bei Fig. 445. Maßanalysen den ersten Farbumschlag als maßgebend notieren, ohne Rücksicht auf spätere Nachfällungen oder Farbänderungen.

Sehr häufig wird man die zur wesentlichen analytischen Operation (Titration, Fällung, Filtration, Ausschüttelung usw.) verfügbare Zeit dadurch verlängern können, daß man die Hauptreaktion „unterbricht“, d. h. sehr stark verlangsamt. Zu diesem Zwecke wird man je nach Umständen eine Temperaturerniedrigung, eine Verdünnung, Zusatz von gewissen Stoffen (Säure, Alkali, Natriumacetat usw.), Änderung des Lösungsmittels, Ausschütteln usw., oder mehrere dieser Mittel gleichzeitig anwenden. Umgekehrt wird man häufig in der Lage sein, z. B. durch Katalysatoren, die analytisch wichtige Reaktion zu beschleunigen, ohne die Hauptreaktion zu beeinflussen.

Ähnliche Überlegungen gelten für die physikalischen Methoden, insbesondere für diejenigen, bei denen die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Versuchsobjekt und Instrument resp. die Ausführung der Messung gewisse Zeit erfordert. Dies gilt z. B. bei Bestimmungen von Druck, innerer Reibung, Siedepunkt, Gefrierpunkt und anderen.

Was die Ausführung der Messungen nach den verschiedenen Methoden anlangt, so muß bezüglich der physikalischen auf die einzelnen Abschnitte verwiesen werden, in welchen diese behandelt worden sind.

Da jedoch bei der Anwendung der verschiedenen Methoden auf die Verfolgung von chemischen Reaktionen vielfach besondere Gesichtspunkte in Betracht kommen, sei hier auf einige Beispiele verwiesen¹⁾.

Maßanalytisches Verfahren. Über die Grundlage der Maßanalyse und die Einzelheiten ihrer Ausführung sind zwar zahlreiche Anweisungen vorhanden, doch gibt es immerhin manche praktische Regeln, die nicht allgemein berücksichtigt werden.

Die Maßanalyse beruht darauf, daß die Menge des zu bestimmen Stoffes aus dem Volum des verbrauchten Reagens erschlossen wird, welches erforderlich ist, um einen bestimmten augenfälligen Vorgang, die Endreaktion eintreten zu lassen. So kann man die Menge eines Alkalis aus dem Volum einer Säurelösung von bekanntem Gehalt bemessen, welche erforderlich ist, um in der mit Phenolphthalein rot gefärbten Lösung eben Entfärbung hervorzubringen. Die Schärfe der Messung hängt von der Scharfe der Endreaktion ab, und man muß, bevor man irgendein Verfahren für eine Versuchsreihe anwendet, sich

¹⁾ Dichte (K. Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 129 [1900]). Schmelzpunkt (J. F. Suyver, Rec. 24, 377 [1905]). Viskosität (F. Thole, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 683 [1910]; A. E. Dunstan u. A. G. Mussell, Journ. Bl. Chem. Soc 99, 566 [1911]). Kolorimetrie (W. Tschelinzew, C. 1912, II, S. 1899). Extinktion (R. Pummerer u. F. Eckert, B. 46, 2316 [1913]; H. v. Halban u. H. Geigel, Zeitschr. f. physik. Chemie 96, 233 [1920]; H. v. Halban, A. Mackert u. W. Ott, Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 446 [1923]). Verschiebung einer Absorptionsbande (H. Hattidge u. F. W. Rough-ton, C. 1924, I, 1544). Leitfähigkeit (A. Werner u. F. Gubser, B. 34, 579 [1901]; W. J. Muller, B. 43, 2609 [1910]; G. A. Abbott, Journ. Chem. Soc 31, 763 [1909]; A. C. D. Rivett u. N. V. Sidgwick, Journ. Chem. Soc. 97, 732 [1910]; F. Frowein, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 110, 118 [1920]). Ausscheidung eines unlöslichen Produktes (O. u. J. Masson, Zeitschr. f. physik. Chem. 70, 290 [1910]). Verfolgung des Abklingens einer Lichterscheinung (E. v. Angerer, Ph.-Ztg 22, 97 [1920]). Polarimetrie (Zahlreiche Arbeiten über Zuckerinversion s. u.; ferner z. B. C. Tubandt, L. A. 339, 41 [1905]). Gelegentlich wurden Reaktionen auch durch Beobachtung der Änderung, welche die optische Drehung des Lösungsmittels durch die Reaktion erfährt, verfolgt (T. S. Patterson u. A. Mc Millan, Journ. Chem. Soc. 91, 504 [1907]; 93, 1041 [1908]; B. 40, 2564 [1907]). Über die Verfolgung der räumlichen Fortpflanzung einer chemischen Reaktion im flüssigen System vgl. F. Th. K. Meinecke, Diss. Leipzig 1908.

zunächst überzeugen, wie scharf die Endreaktion ist, d. h. wie wenig vom Reagens genügt, um die Erscheinung unzweideutig zu geben. Danach kann man den Mindestwert der für jede Messung erforderlichen Reagentmengen bestimmen und über den Maßstab der Versuchsanordnung entscheiden, den man aus technischen Gründen tunlichst klein wählt. Man richtet sich so ein, daß der mögliche Fehler jeder einzelnen Messung nicht über ein Prozent ist. Dies gilt für durchschnittliche Versuche; unter Umständen kann natürlich eine größere Genauigkeit geboten sein, oder man muß sich aus anderen Gründen mit einer geringeren begnügen.

Mit der Verdünnung der Meßflüssigkeit nehmen einerseits die von der Volummessung herührenden Fehler ab¹⁾, andererseits bedingt die schwierige Erkennung der Endreaktion einen zunehmenden Fehler. Man wählt (abgesehen von anderen Umständen) die Verdünnung so, daß ein halber Tropfen (0,02–0,03 cm³) mehr oder weniger von dem Reagens einen deutlich erkennbaren Unterschied gibt.

Um scharfe Endpunkte zu haben, muß man schwache Säuren mit kohlenstoffreiem Alkali oder Baryt und Phenolphthalein als Indikator titrieren; schwache Basen (Ammoniak, Natriumkarbonat) mit starken Säuren und Methylorange, Nitrophenol oder Kongorot²⁾.

Die in der Jodometrie verwandte Natriumthiosulfatlösung wird durch eine Spur Natriumkarbonat viel beständiger. Die Oxydation von Sulfidlösungen durch Luft wird durch Zusatz von ein wenig Glycerin oder Mannit sehr stark verlangsamt. Stärkekleister macht man haltbar, indem man ihm eine Messerspitze Quecksilberjodid hinzufügt; die allmähliche Koagulation wird jedoch hierdurch nicht verändert. Stets gebrauchsfertig ist die im Handel befindliche „lösliche Stärke“ von der man eine Messerspitze in einem Reagenzglas voll heißen, nicht kochenden Wassers löst.

Soll ein Chlorid nach Volhard titriert werden, so setzt man eine bekannte Menge überschüssiger Silbernitratlösung und etwas Äther zu, schüttelt eine Weile, läßt absitzen und titriert mit Rodan zurück. Bei

¹⁾ Es sind hier und in der Folge bei derartigen Erörterungen stets relative Fehler gemeint.

²⁾ Ausführliches über Indikatoren siehe bei A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage. Stuttgart 1911; N. Bjerrum, Die Theorie der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren. Stuttgart 1914. Beide in der Sammlung Ahrens (Stuttgart bei F. Enke); L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1922; J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. 1923 (Berlin, J. Springer).

Bromiden und Jodiden ist das Zusetzen von Äther nicht erforderlich (vgl. V. Rothmund und H. Burgstaller¹⁾).

In manchen Fällen kann man von vornherein das Reagens und den Indikator zusetzen und die Zeit bis zum Auftreten der Reaktion beobachten, sogenannte „Kompensationsmethode“²⁾.

Häufig kann eine Reaktion auch dadurch verfolgt werden, daß die Menge eines durch die Reaktion entstehenden Gases gemessen wird; hierbei ist besonders darauf zu achten, daß Verzögerungen in der Entwicklung der Blasen durch Schütteln verhindert werden³⁾.

Eine große Rolle spielt in der chemischen Kinetik die Reinheit der verwandten Lösungsmittel. Kleine Verunreinigungen können häufig die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark beeinflussen⁴⁾.

In der Anmerkung sind für häufiger verwendete Lösungsmittel die Abhandlungen zusammengestellt, in welchen genauere Angaben über Reinigung zu finden sind⁵⁾.

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 63, 330 (1909).

²⁾ Vgl. W. Harcourt u. V. Esson, Phil. Trans. 157, 117 (1867); eine ausführliche kritische Diskussion dieser Methode findet sich bei J. M. Bell, Journ. Phys. Chem. 7, 61 (1903).

³⁾ Vgl. G. Bredig u. R. W. Balcom, B. 41, 740 (1908); H. O. Jones u. A. W. Richardson, Journ. Chem. Soc. 81, 1140 (1902); F. E. Lamplough, Proc. Cambr. Phil. Soc. 14, 580 (1908), wo eine Anordnung zum Rühren während der Reaktion beschrieben ist; J. N. Bronsted u. K. Pedersen, Ztschr. f. physik. Chem. 108, 185 (1924); A. Mittasch, Ztschr. f. angew. Chem. 1903, 11).

⁴⁾ Vgl. z. B. A. Titoff, Ztschr. f. physik. Chem. 45, 641 (1903); H. v. Halban, Ztschr. f. physik. Chem. 67, 129 (1909); H. v. Halban u. A. Kirsch, Ztschr. f. physik. Chem. 82, 325 (1913).

⁵⁾ Wasser (vgl. den Abschnitt über Leitfähigkeit; ferner auch A. Titoff [s. o.]). Methylalkohol (Gyr, B. 41, 4312 [1908]; P. Klasan u. E. Norlin, Ark. f. Kemi 2, Nr. 24, C. 1906, II, 1480; F. M. Perkin u. L. Pratt, Proc. Chem. Soc. 23, 304 [1907]; Journ. Chem. Soc. 95, 159 [1909]; S. Young u. E. C. Fortey, Journ. Chem. Soc. 81, 718 [1902]; P. Walden, Ztschr. f. physik. Chem. 46, 103 [1903]; H. H. Bates, J. M. Mullaly u. H. Hartley, Journ. Chem. Soc. 123, 401 [1923]; J. K. Haywood, Journ. physik. Chem. 3, 317 [1899]; Journ. Am. Chem. Soc. 21, 994 [1899]; M. Wrewsky, Ztschr. f. physik. Chem. 81, 1 [1913]). Äthylalkohol (L. W. Winkler, B. 38, 3612 [1905]; P. Klasan u. E. Norlin [s. o.], K. A. Burke u. F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. 85, 555 [1904]; D. Klein, Journ. f. physik. Chem. 15, 1 [1911], P. Walden [s. o.]; J. H. Hildebrand u. P. S. Danner, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 2824, 2832 [1922]; A. Castille u. V. Henri, Bull. Soc. Chim. Biol. 6, 299 [1924]). Isobutylalkohol (K. F. Brunnel, B. 44, 1000 [1911]). Amylalkohol (D. Klein [s. o.]). Äther (J. Wade u. H. Finckmore, Journ. Chem. Soc. 95, 1842 [1909]; D. Tyrer, Journ. Chem. Soc. 99, 1633 [1911]). Aceton (P. Walden [s. o.]). Formaldehyd (A. Brann, Journ. Am. Chem. Soc. 40,

Gefäße zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die untersuchte Flüssigkeit weder durch Berührung mit Luft, noch durch die im Innern einer teilweise gefüllten Flasche eintretende Verdunstung eine meßbare Änderung erleidet. Dann bringt man die im Thermostat vorgewärmten Anteile der Reaktionsflüssigkeit in etwas größerer Menge zusammen, als für die beabsichtigte Zahl von Einzelbestimmungen erforderlich ist, und läßt sie in einer verschlossenen Flasche bei konstanter Temperatur stehen. Zu passenden Zeiten entnimmt man der Flasche mittels der Pipette geeignete Flüssigkeitsmengen, um an ihnen die Messung auszuführen. Auf diese Weise kann man z. B. bei Bestimmungen der Zuckerinversion oder der Methylacetatkatalyse bei gewöhnlicher Temperatur verfahren.

793 [1918]; P. Walden [s. o.]). Acetaldehyd, Paraldehyd (R. Hollmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 131 [1903]; P. Walden [s. o.]). Essigsäure [K. J. P. Orton, M. G. Edwards u. H. King, Journ. Chem. Soc. 99, 1178 1911]). Methylacetat (D. Klein [s. o.]) Äthylacetat (E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 488 [1895]; D. Klein [s. o.]). Methylbutyrat (D. Klein [s. o.]). Isobutylacetat (D. Klein [s. o.]). Essigsäureanhydrid (K. J. P. Orton u. M. Jones, Journ. Chem. Soc. 101, 1720 [1912]; P. Walden [s. o.]). Acetonitril (P. Walden [s. o.]). Propionitril (P. Walden [s. o.]), D. Klein [s. o.]). Valeronitril (D. Klein [s. o.]). Chloroform (Tyrrer [s. o.]; J. Wade u. H. Finnmere, Journ. Chem. Soc. 85, 938 [1904]; E. Beckmann u. O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 249 [1915]). Tetrachlorkohlenstoff (D. Klein [s. o.]; St. Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chem. 71, 709 [1910]; G. Jaffé, Ann. d. Physik 25, 261 [1908]; H. Größ, Zeitschr. f. element. Chem. 29, 144 [1923]; Tyrrer [s. o.]). Schwefelkohlenstoff (D. Klein [s. o.]; St. Bugarszky [s. o.]; G. Jaffé [s. o.]; D. Tyrrer [s. o.]; J. Zawidzki, Zeitschrift f. physik. Chem. 35, 129 [1900]; O. Bach, Journ. pr. Chem. 134, 290 [1882]; G. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 99, 71 [1921]; M. A. Rosanoff u. C. W. Easley, Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 641 [1910]; Journ. Am. Chem. Soc. 37, 301 [1915]; F. Koref, Ann. d. Phys. 36, 62 [1914]; J. Same-shima, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 1503 [1918]). Nitromethan (P. Walden [s. o.]). Methylrhodanid, Äthylrhodanid (P. Walden [s. o.]). Furfuro (Getman, Journ. f. physik. Chem. 28, 212 [1924]). Hexan (A. Castille u. V. Henri [s. o.]; G. Jaffé [s. o.]). Cyklohexan (T. W. Richards u. J. W. Shipley, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 2008 [1919]). Benzol (L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 6, 1 [1902]; E. Groschuff, Zeitschr. f. El. 17, 348 [1911]; J. Jaffé [s. o.]; T. W. Richards, W. C. Carver, W. C. Schumb, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 2019 [1919]). Brombenzol (St. Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chem. 71, 709 [1910]). Nitrobenzol (S. L. Bruner u. A. Galecki, Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 516 [1913]). Benzonnitril (D. Klein [s. o.]; P. Walden [s. o.]) Über viele organische Verbindungen findet man Angaben bei J. Timmermans, Bull. Soc. Chem. Belg. 24, 244 (1910), 25, 300 (1911); 31, 380 (1923); Journ. Chem. Phys. 20, 491 (1923).

Die Flasche muß im Thermostat bis nahe zur Mündung untergetaucht sein, damit keine Destillation des Inhaltes an den oberen, kälteren Teil stattfindet. Um diese Stellung auch nach teilweiser Entleerung des Inhaltes zu sichern, beschwert man mit einer Bleiplatte, die man bei ständigem Gebrauch mittels Marineleim, Siegellack oder einer Mischung von Harz und Wachs an den Boden der Flasche kittet. Pfeffer empfiehlt durch Federn gehaltene Belastungsplatten, die sich bequemer anbringen und entfernen lassen (Fig. 446). Denselben Zweck erfüllen sternförmige aus Bleiblech, deren Lappen sich um das Gefäß (am besten einen Erlenmeyer-Kolben) schließen (Fig. 447).

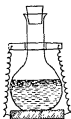


Fig. 446.



Fig. 447.

Ist eine solche Anordnung nicht anwendbar, so verteilt man die für eine Messung erforderlichen Flüssigkeitsmenge in aus dünnem Glase gezogene Behälter von den beistehenden Formen (Fig. 448). *I* und *II* dienen bei gewöhnlicher Temperatur für Gemische, welche einen flüchtigen oder durch die Bestandteile der Luft veränderlichen Stoff enthalten; *I* wird an beiden Enden entweder zugeschmolzen, oder, was in vielen Fällen angeht, durch Kügelchen von Klebwachs verschlossen. *II* ist ein Meßkölbchen mit Marke und Glasstopfen, bei welchem man den oberen Teil des Halses recht kurz hält.

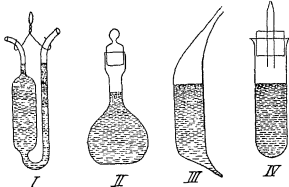


Fig. 448.

Für höhere Temperaturen dient *III*, welches mittels einer Pipette mit schmalen Schnabel durch die obere Endung gefüllt wird; es muß darauf geachtet werden, daß dieser Teil nicht benetzt wird. Nach dem Füllen wird zugeschmolzen.

Handelt es sich bei höherer Temperatur (bis 100°) nur darum, die Verdunstung des Wassers zu vermeiden, so kann man in vielen Fällen einfache Zylinder von der Gestalt der Proberröhrchen anwenden, die

mit einem Kautschukstopfen, der eine kapillar ausgezogene Glasröhre trägt, verschlossen werden (Fig. 448, IV). Diese Anordnung hat sich beispielsweise bei Messungen der Inversion des Rohrzuckers durch sehr verdünnte Säuren bei 100° bewährt.

Ebenfalls bei höheren Temperaturen gewährt häufig die sogenannte Landoltsche Form (Fig. 449) Vorteile. Die beiden Anteile des Reaktionsgemenges werden getrennt in die beiden Schenkel des Reaktionsgefäßes gebracht, worauf man das Rohr zuschmilzt und das Gefäß in den Thermostat bringt, wo die beiden Flüssigkeitsanteile die Versuchstemperatur annehmen. Im gewünschten Moment wird die Reaktion durch Umkehren des Gefäßes und kräftiges Durchschütteln in Gang gebracht.

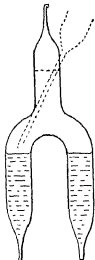


Fig. 449.

Um die Gefäße (Fig. 448, III und 449) zu öffnen, ritzt man die ausgezogenen Enden mit dem Glasmesser an und bricht die Spitze ab, wozu zweckmäßig ein aus Glasstab gebogener Haken dient. Gefäße, in denen starker Überdruck herrscht, werden — wie es beim Öffnen der „Bombenröhre“ üblich ist — durch Hineinhalten der äußersten Spitze in eine Flamme geöffnet.

Bei der Analyse kann man meist so verfahren, daß die Hauptmenge des Inhalts ohne viel Sorge um die Vollständigkeit der Entleerung in einen geeigneten Behälter übergeführt und annähernd titriert wird. Mit dieser Flüssigkeit wird dann das Gefäß nachgespült und die Titrierung sorgfältig beendet.

Bei allen feineren Messungen hat man zu beachten, daß Glasgefäße, namentlich ungebrauchte, an wässrige Lösungen Alkali abgeben, und zwar besonders bei höheren Temperaturen. Es werden gegenwärtig Glassorten in den Handel gebracht, welche in dieser Beziehung besonders widerstandsfähig sind¹⁾, und in Fällen, in denen es hierauf ankommt, wird man die Geräte aus solchem Glase anfertigen. Ein gutes Mittel, diesen Fehler auch bei gewöhnlichem Glase sehr einzuschränken, ist die Behandlung der Gläser mit Wasserdampf (s. S. 513).

Auf einige Reaktionen soll hier näher eingegangen werden, weil sie gelegentlich als Mittel zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen verwendet werden (s. o. S. 492).

¹⁾ Insbesondere von Schott u. Genossen, Jena.

Beispiel. Katalyse von Methyl- oder Äthylacetat durch verdünnte Sauren¹⁾. Man richtet sich eine Bürette nebst Vorratsflasche nach Fig. 109 und 111, S. 196ff. her und füllt in letztere eine etwa $\frac{1}{10}$ äquivalent normale Lösung von Barythydrat oder kohlenensäurefreiem Natron.

Zur Herstellung einer klaren Barytlösung verfährt man zweckmäßig folgendermaßen (Die Angaben gelten für 1 l der $\frac{1}{10}n$ -Lösung.): Man löst in der Siedehitze 20–30 g Barytkristalle in etwa 250 cm³ Wasser und läßt die trübe Flüssigkeit erkalten, wobei man während des Erkaltes die Kochflasche mit einem Stopfen schließt, der mit einem Natronkalkrohr versehen ist. Beim Erkalten kristallisiert das überschüssige Hydrat aus und reißt das Karbonat mit, so daß man eine klare, gesättigte Lösung erhält, die bei Zimmertemperatur 0,4–0,5 äquivalent normal ist. Man spült dann die Vorratsflasche und Bürette mit kohlenensäurefreier Luft aus, füllt etwa $\frac{3}{4}$ l kohlenensäurefreies (Leitfähigkeits-)Wasser (S. 532) hinein, saugt nochmals kohlenensäurefreie Luft durch und hebelt oder saugt etwa 200–250 cm³ der gesättigten Lösung in die Flasche (am einfachsten durch ein Glasrohr, das an Stelle der Ausflußspitze der Burette kommt). Durch kräftiges, wiederholtes Schütteln, mehrfaches Fullen und Entleeren der Bürette wird der Inhalt vermischt. (Fehler durch schlechtes Vermischen sind nicht selten.)

Nach der genauen Gehaltsbestimmung (z. B. mit Kaliumtetroxalat oder Bernsteinsäure) stellt man mittels dieses Barytwassers halbnormale Lösungen einiger Säuren (z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Monochloressigsäure) her und richtet einen Thermostaten auf konstante Temperatur, etwa 25°. In kleine, mit Bleibeschwerung versehene (S. 599) und durch Dämpfen gereinigte (S. 513) Flaschchen von 50 cm³ Inhalt, die man mit numerierten, paraffinierten²⁾ Korkstopfen versieht,

¹⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 28, 449 (1883).

²⁾ Um Korkstopfen zu paraffinieren, wird geschmolzenes Paraffin in einem Becherglase auf etwa 120–130° erhitzt. Die Stopfen werden vollständig eingetaucht (wozu man sie zweckmäßig auf einen zugespitzten Draht spießt) und so lange im heißen Paraffin gelassen, bis die erste Gasentwicklung vorüber ist; hierauf bringt man sie rasch in kaltes Wasser. Derartige Stopfen sind nur bis zu einer gewissen Dicke paraffiniert und noch einigermaßen elastisch. Um Kork, Holz usw. durch und durch zu paraffinieren, läßt man sie längere Zeit vollständig bedeckt im heißen Paraffin und läßt sie darin bis unter 100° erkalten. Dem Paraffin ist unter Umständen Ceresin vorzuziehen, das bei tiefer Temperatur weniger spröde ist. Das Paraffin darf man nicht im Becherglas erstarren lassen, da beim Wiedererwärmen das Glas springt. Man gießt es in eine flache Schale und bohrt vor dem Schmelzen einige Löcher bis auf den Boden oder erwärmt von der Seite her.

kommen zunächst 40 cm³ der Säurelösung, die nach dem Anwärmen im Thermostat mit 2 cm³ Methylacetat versetzt und kräftig umgeschüttelt werden. Man macht unmittelbar darauf die erste Titration mit 2 cm³ der Flüssigkeit und notiert die Zeit, um welche man den ersten Tropfen des Barytwassers zur Lösung hat fließen lassen, als den Anfangspunkt des Reaktionsverlaufes.

Zu passenden Zeiten, anfangs nach je 20–30 Minuten, später nach längeren Pausen, werden weitere Proben herausgenommen (wobei das Flaschchen stets im Wasser des Thermostats verbleiben muß) und titriert. Ein Rest von mindestens 10 cm³ bleibt mindestens zwei Tage im Thermostat stehen und dient zur Bestimmung des Endzustandes.

Ist a_0 der Anfangstiter der Flüssigkeit in ccm Barytwasser, $a_1, a_2 \dots$ die bei den späteren Titrationen verbrauchten Mengen Barytwasser und A endlich der konstante Schlußtiter nach Erreichung des Endzustandes, so muß die Beziehung erfüllt sein

$$\frac{\log(A - a_0) - \log(A - a_n)}{0,4343 t_n} = \text{konst.},$$

wo t die Zeit bedeutet. Es ist üblich, t in Minuten zu rechnen.

Die Gleichung ergibt sich daraus, daß, wenn C_0 die ursprüngliche Konzentration des Esters und C_t die zur Zeit t noch vorhandene ist, die Reaktionsgleichung erster Ordnung zur Beziehung $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$ führt, wo k eine Konstante ist. Nun ist C_0 proportional $A - a_0$, C_t proportional $A - a_n$, woraus durch Substitution die obige Gleichung folgt.

Einen etwaigen Gang der Konstante läßt die obige Art der Berechnung weniger leicht erkennen, als eine andere, bei der die Zeit und die Konzentrationsänderung nicht von Anfang ab gerechnet werden, sondern von Titration zu Titration. Es seien a_m und a_n zwei Titrationen zu den Zeiten t_m und t_n . Die Formel lautet dann

$$\frac{\log(A - a_m) - \log(A - a_n)}{t_n - t_m} = 0,4343 k.$$

Denselben Vorteil gewährt auch die angenäherte Beziehung (die rechnerisch häufig einfacher zu behandeln ist)

$$\frac{2(a_m - a_n)}{[(A - a_m) + (A - a_n)](t_n - t_m)} = k.$$

Sie ergibt sich unmittelbar aus der Differentialgleichung des Reaktionsverlaufes

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C, \quad \text{oder} \quad -\frac{dC}{C \cdot dt} = k,$$

wenn man berücksichtigt, daß man für nicht zu große Zeitintervalle $\frac{dC}{dt}$ durch $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ ersetzen kann. Die Änderung der Konzentration des Esters (ΔC) ist proportional der Titerzunahme $a_m - a_n$; die mittlere Konzentration (C) des noch vorhandenen Esters während des Zeitintervalls t_m bis t_n ist gleich dem arithmetischen Mittel aus der Konzentration zur Zeit t_m (d. h. $A - a_m$) und der zur Zeit t_n (d. h. $A - a_n$), also
$$\frac{(A - a_m) + (A - a_n)}{2}.$$

Die Konstante ist für halbnormale Salzsäure, welcher 2,5 Volumprozent Methylacetat hinzugefügt wird, bei 25° gleich 0,0032. Der Mittelwert verschiedener unabhängiger Reihen muß auf weniger als 1 % übereinstimmen, die aus den einzelnen Messungen berechneten Konstanten werden in den mittleren Perioden der Zersetzung, wo sie am genauesten ausfallen, bis 3 % vom Mittel abweichen dürfen.

Man berechne den Einfluß eines Titrierfehlers von bestimmter Größe (z. B. 0,05 cm³) sowie eines Zeitfehlers (z. B. von fünf Sekunden) auf die relative Genauigkeit der Konstante nach Kap. 1, und zeichne die erhaltene Beziehung für verschiedene Werte von C_t oder $A - a_t$ auf, wo C_t in Prozenten der Gesamtmenge C_0 auszudrücken ist. Es ergibt sich, daß im Anfang die Zeitfehler, zum Schluß die Titrationsfehler einen relativ großen Einfluß haben.

Beispiel. Inversion des Rohrzuckers. Durch Auflösen von 20 g ungeblautem Zucker in Wasser zu 100 cm³ und sorgfältiges Filtrieren stellt man eine zwanzigprozentige, vollkommen klare Lösung her, die man, wenn man sie längere Zeit aufbewahren will, am besten durch halbstündiges Erhitzen im Dampfbade sterilisiert. Dazu lassen sich sehr bequem die zur Aufbewahrung von Kindermilch dienenden Flaschen nach Soxhlet mit selbsttätigem Verschuß (nach Art des Bunsenschen Ventils) benutzen, welche man bei den Händlern mit medizinischen Geräten erhalten kann; man benutzt die größeren Flaschen von 0,2–0,3 l und versäumt nicht, sie vor dem Gebrauch mit Dampf auszublasen.

Eine andere Art der vorübergehenden Sterilisierung besteht im Hinzufügen von etwas Kampfer, Thymol oder Quecksilberjodid zur Zuckerlösung.

Von dieser auf die Versuchstemperatur (25°) vorgewärmten Lösung werden 10 cm³ mit 10 cm³ gleichfalls vorgewärmter normaler Lösung der Saure (Chlorwasserstoff, Schwefelsäure) in einer 20 cm³ haltenden Flasche vermischt und alsbald auf ihre Drehung untersucht. Zu diesem Zweck hat man vorher das Polarisationsrohr von der Gestalt Fig. 510,

S. 760 auf die Versuchstemperatur vorgewärmt, indem man den Mantel mit Wasser von 25° füllt und das Ganze einige Zeit im Thermostaten verweilen läßt. Man spült darauf das Beobachtungsrohr mit einigen cm³ des Reaktionsgemenges aus und füllt hierauf das ganze Rohr und einen Teil des Einfüllrohres mit dem Reaktionsgemisch. Durch Neigen und Klopfen lassen sich etwaige Luftblasen leicht aus dem Beobachtungsrohr in das Einfüllrohr bringen. Die Flüssigkeit bleibt während des ganzen Reaktionsverlaufes im Beobachtungsrohr, welches nur während der Beobachtungen aus dem Thermostaten genommen wird, wo es an zwei Drahthaken hängt, so daß das Einfüllrohr über das Niveau der Badflüssigkeit herausragt. Vor der Beobachtung müssen natürlich die Deckgläser trocken gewischt werden. Durchfließenlassen von Wasser durch den Mantel während der Beobachtung ist bei raschen Arbeiten überflüssig. Statt eines Polarimeters kann zweckmäßig ein Saccharimeter verwendet werden (Auerlicht als Lichtquelle).

In den ersten Phasen der Inversion verläuft der Vorgang so schnell, daß man bei wiederholten Einstellungen immer kleinere Werte erhält. Man macht alle 10 Sekunden eine Ablesung und nimmt aus drei oder fünf Ablesungen das Mittel, welches für die Zeit der mittleren Ablesung als gültig angesehen wird. Man läßt von der ersten Messung, durch die der Anfangspunkt bestimmt wird, bis zur zweiten etwa 30 Minuten vergehen und nimmt später zunehmend größere Zwischenräume.

Man stellt 10–20 Beobachtungen des Inversionsverlaufes, und dann nach einer Zeit, welche zehnmal so lang ist, als die zur halben Inversion erforderliche, die Messung des Endzustandes an. Sind a_0, a_1, a_2, \dots die einzelnen Ablesungen, wo a_0 die erste ist, von der ab die Zeit gerechnet wird, und A die schließliche Ablesung in Graden und deren Dezimalen, so gilt die Beziehung

$$\frac{\log(a_0 - A) - \log(a_n - A)}{t_n} = 0,4343 \cdot k,$$

wo a_n eine der Ablesungen a_1, a_2, \dots und t_n die zugehörige Zeit ist. Bei der Rechnung ist auf das Zeichen des Winkels zu achten, welcher von positiven Werten durch Null zu negativen übergeht.

Analog den S. 602 gemachten Betrachtungen können auch in diesem Fall die Formeln

$$\frac{\log(a_m - A) - \log(a_n - A)}{t_n - t_m} = 0,4343 \cdot k$$

und

$$\frac{2(a_n - a_m)}{(t_n - t_m)[(a_m - A) + (a_n - A)]} = k$$

benutzt werden.

Man zeichne sich die Beziehung zwischen a und t in rechtwinkligen Koordinaten auf und diskutiere den Einfluß der Fehler in a auf den Wert der Konstanten, um das Gebiet zu ermitteln, in welchem die Messungen die besten Werte der Konstanten ergeben.

Chlorwasserstoffsäure, auf die angegebene Weise in normaler Lösung mit einem gleichen Volum zwanzigprozentiger Zuckerlösung vermisch, gibt für die Konstante den Wert 0,00472. Die einzelnen Messungen werden bei guter Arbeit nicht mehr als ein Prozent vom Mittel abweichende Konstanten geben, wenn die Temperatur gut konstant war. Bei der Zuckerinversion, besonders in hohen Konzentrationen, muß genau auf die Temperatur geachtet werden, weil sie einen hohen Temperaturkoeffizienten hat.

Ein analoger Versuch mit Essigsäure geht fast genau zweihundertmal langsamer, die erste einigermaßen brauchbare Messung kann erst nach 5–6 Tagen gemacht werden. Da in solchen Fällen der Endzustand nicht abgewartet werden kann, muß man die demselben entsprechende Drehung nach der Regel berechnen, daß für jeden Grad Rechtsdrehung der Rohrzuckerlösung vor der Inversion (0,44–0,005 t) Grad Linksdrehung nach vollständiger Inversion auftreten, wo t die Temperatur ist. Für 25° beträgt also die Linksdrehung 0,315° für jeden ursprünglichen Grad Rechtsdrehung. Die Formel ist zwar nicht völlig genau, indessen ist der etwaige Fehler nur gering und erreicht niemals ein Prozent des ganzen Wertes. Bei relativen Bestimmungen ist sein Einfluß völlig verschwindend¹⁾.

Beispiel. Verseifung von Äthylacetat durch Natronlauge. Man stellt sich nach S. 537 etwa $\frac{1}{10}$ n kohlensäurefreie Natronlauge her, deren Titer mit Kaliumtetroxalat oder Bernsteinsäure festgestellt wird. Durch Abwägen und Lösen in Wasser stellt man sich

¹⁾ Über Verfolgung der Zuckerinversion bei höherer Temperatur (100°), die unumgänglich ist, wenn es sich um sehr kleine Wasserstoffionenkonzentrationen handelt; siehe Th. Paul, Zeitschr. f. physik. Chem. 91, 745 (1916); Zeitschr. f. El. 23, 86 (1917); J. E. Trevor, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 320 (1892), W. A. Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 144 (1898); W. Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 504 (1896); bei 25° W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 29, 385 (1885); 31, 310 (1885); vgl. auch J. Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 194 (1888). — Um sich darüber zu orientieren, mit welchen Zeiten etwa zu rechnen ist, kann man die folgenden Zahlen zugrunde legen. Die Geschwindigkeitskonstante (Minute, Briggsche Logarithmen), bezogen auf die Wasserstoffionenkonzentration 1, beträgt für verdünnte Säurelösungen bei 25° 0,00318 (Ostwald), bei 48,18° 0,0804 (Palmaer), bei 100° 16–18 (Smith u. Trevor).

ferner eine etwa $\frac{1}{10} n$ Äthylacetatlösung her. Je 50 cm³ der vorgewärmten Lösungen werden vermischt und kräftig durchgeschüttelt, worauf sofort 10 cm³ herausgenommen und rasch¹⁾ mit etwa $\frac{1}{100} n$ Salzsäure (Phenolphthalein) titriert werden. Anfangs nach drei, später nach fünf, zehn u. s. f. Minuten werden derartige Titrationen (im ganzen acht) wiederholt. Von dem Rest werden 10 cm³ abpipettiert und gut verschlossen etwa eine halbe Stunde auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Schlußtitel bestimmt, der dem Überschuß des Natronhydrats über das Äthylacetat proportional ist.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\frac{\log a_i + \log (a_0 - a_e) - \log a_0 - \log (a_i - a_e)}{a_e \cdot t} = 0,4343 k.$$

Hier bedeutet a den Titer des Reaktionsgemenges, d. h. die Anzahl cm³ Salzsäure, die zur Neutralisation der herauspipettierten Menge erforderlich sind, und zwar a_i den Titer zur Zeit t (gerechnet von der ersten Titration) a_0 den Anfangstiter, a_e den Endtiter. Will man die Konstante für jedes Zeitintervall einzeln berechnen (vgl. S. 602), so benutzt man die Formel

$$\frac{\log a_n + \log (a_n - a_e) - \log a_m - \log (a_n - a_e)}{a_e \cdot (t_n - t_m)} = 0,4343 k,$$

oder angenähert:

$$\frac{a_n - a_m}{t_n - t_m} \cdot \frac{1}{\left(\frac{a_m + a_n}{2}\right) \left(\frac{a_m + a_n}{2} - a_e\right)} = k.$$

Um diese Konstante mit anderweitigen Messungen vergleichen zu können, muß man a in einer bestimmten Konzentrationseinheit (z. B. Gramäquivalenten im Liter) ausdrücken; hierzu multipliziert man sie mit dem Faktor $\frac{v}{N}$, wo v das herauspipettierte Volum in cm³, N der Titer der Salzsäure ist. Im obigen Beispiel war $v = 10$, $N = 0,01$, so daß der Faktor den Wert 1000 hat. Bei den in Beispiel 1 und 2 behandelten Vorgängen ist die Konstante unabhängig von der Konzentrationseinheit.

Über Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit bei überschüssigem Ester vgl. Reicher²⁾; bei äquivalenten Mengen Warder³⁾; bei nahezu äquivalenten Mengen Arrhenius⁴⁾.

¹⁾ Man kann langsamer arbeiten, wenn man die herauspipettierten 10 cm³ in überschüssige titrierte (kalte) Salzsäure fließen läßt und den Überschuß mit Natronlauge zurücktitriert.

²⁾ Lieb. Ann. 228, 257 (1885).

³⁾ Ber. 14, 1361 (1881).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 110 (1887). Vgl. auch H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 129 (1909).

Bestimmung der Ordnung des Reaktionsverlaufes. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (G), d. h. der Konzentrationsabnahme¹⁾ der reagierenden Stoffe pro Zeiteinheit von der jeweiligen Konzentration der reagierenden Stoffe läßt sich in vielen Fällen durch die Formel

$$G = -\frac{dC}{dt} = k(C_A^p \cdot C_B^q \cdot \dots)$$

mehr oder weniger genau darstellen, wo G die Geschwindigkeit, $C_A, C_B \dots$ die Konzentrationen der reagierenden Stoffe $A, B \dots$; $p, q \dots$ positive, meist nahezu ganzzahlige Exponenten, k eine Konstante — die sogenannte Geschwindigkeitskonstante — bedeuten. Die Summe der Exponenten $p + q + \dots = n$ ist die sogenannte Ordnung des Reaktionsverlaufes, deren Ermittlung von erheblichem Interesse ist, da sie häufig nähere Einblicke in das, was man den „Mechanismus der Reaktion“ nennt, gestattet.

Erster Weg. Man setzt für $p, q \dots$ probeweise die Werte 1, 2 oder 3 ein²⁾ und prüft das Beobachtungsmaterial daraufhin, für welche Werte von $p, q \dots$ der Proportionalitätsfaktor k am besten den Charakter einer Konstanten zeigt. Die Prüfung wird sowohl an der Differentialformel

$$(G =) -\frac{dC}{dt} = k(C_A^p \cdot C_B^q \cdot \dots)$$

wie an der integrierten Formel

$$\frac{f(C)}{t} = k$$

(wo F ein Funktionszeichen, t die Zeit ist) ausgeführt.

Es wird die Konstanz des Faktors k sowohl in jeder Versuchsreihe, als auch in verschiedenen — mit verschiedenen Anfangskonzentrationen angestellten — Versuchsreihen geprüft. Die Geschwindigkeit G kann angenähert als Konzentrationsänderung dividiert durch die zugehörige Zeitdifferenz $\left[\pm \frac{C_m - C_n}{t_m - t_n} \right]$ bestimmt werden, wenn man keine zu großen Zeit- resp. Konzentrationsdifferenzen in Betracht zieht (vgl. S. 602).

Zweiter Weg. Man sucht (am besten durch graphische Darstellung) aus dem gesamten Beobachtungsmaterial solche Zustände her-

¹⁾ Nicht der „relativen“ resp. „prozentrischen“ Konzentrationsabnahme.

²⁾ Reaktionsverläufe höherer als dritter Ordnung sind bisher nur ganz wenige bekannt.

aus, wo die Konzentrationen sämtlicher Stoffe bis auf einen (A) gleich sind. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten

$$\frac{G_1}{G_2} \text{ ist dann } = \frac{C_{A_1}^p}{C_{A_2}^p}; \quad \text{woraus } p = \frac{\log G_1 - \log G_2}{\log C_{A_1} - \log C_{A_2}}.$$

In ähnlicher Weise werden die anderen Exponenten ermittelt.

Man kann auch zwei solche Zustände vergleichen, wo in einem Fall sämtliche Konzentrationen H -mal so groß sind als im anderen. Die Reaktionsordnung $n = p + q \dots$ ist dann $= \frac{\log G_1 - \log G_2}{\log H}$. Experimentell ist es häufig einfacher, die Anfangskonzentrationen in der obigen Weise willkürlich zu variieren und mithin die Anfangsgeschwindigkeiten zu vergleichen.

Dritter Weg. Man stellt zwei Versuchsreihen an, so daß in einer Versuchsreihe sämtliche Anfangskonzentrationen H -mal so groß sind als in der anderen, und vergleicht die Zeiten, welche erforderlich sind, damit ein bestimmter Bruchteil des gesamten Vorganges abläuft (z. B. damit ein Drittel oder die Hälfte des in geringerer Konzentration vorhandenen Stoffes verschwunden ist).

Bei Reaktionsverläufen erster Ordnung sind die Zeiten unabhängig von H ; bei Verläufen zweiter Ordnung umgekehrt proportional H , bei Verläufen n ter Ordnung umgekehrt proportional H^{n-1} .

Der vierte Weg ist nahe verwandt mit dem zweiten Wege. Man nimmt alle Stoffe bis auf einen (A) in so großem (mindestens fünffachem) Überschuß gegenüber A , daß deren Konzentrationen während des ganzen Reaktionsverlaufes als praktisch konstant angesehen werden können. Die Geschwindigkeit hängt dann nur von der Konzentration von A ab und man ermittelt (bei konstant gehaltener Konzentration von $B, C \dots$) den Exponenten p nach einer der obigen Methoden. In gleicher Weise findet man q usw.

Häufig bewirken die Reaktionsprodukte eine Störung des normalen Reaktionsverlaufes, indem sich der Hauptreaktion eine andere Nebenreaktion überlagert, oder indem die entstehenden Produkte den Vorgang katalytisch beeinflussen, oder endlich, indem die Gegenreaktion merkliche Geschwindigkeit annimmt. Man kann sich in solchen Fällen verschieden helfen: der erste Weg führt nicht zum Ziel, die drei anderen dann, wenn man Anfangsstadien vergleicht, wo die Menge der Reaktionsprodukte noch klein ist. Manchmal ist es auch möglich, die störenden Reaktionsprodukte dem Reaktionsgemisch zu entziehen. Umgekehrt ist es bisweilen angängig, von vornherein so große Mengen der Reaktionsprodukte zuzusetzen, daß die durch die Reaktion gebildeten dagegen verschwinden.

Nach van't Hoff sind die Exponenten $p, q \dots$ aus theoretischen Gründen identisch mit den Molarkoeffizienten der Stoffe A, B usw. in der chemischen Gleichung, welche den Vorgang darstellt. Die sehr zahlreichen Abweichungen von dieser Regel sind meist Fingerzeige dafür, daß die chemische Bruttoformel den Vorgang nicht genügend darstellt und daß sehr rasch verlaufende Zwischenreaktionen stattfinden¹⁾.

Inhomogene Systeme sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Hierbei ist vor allen Dingen zu beachten, daß die Größe der Berührungsfläche und die Beschaffenheit der Stoffe direkt an der Berührungsfläche, sowie die Intensität der Durchmischung von entscheidendem Einfluß sind. Es ist daher von besonderer Wichtigkeit, diese Faktoren zu kennen, genau reproduzierbar zu gestalten und während des Versuchs entweder möglichst unveränderlich oder in berechenbarer Weise veränderlich zu erhalten. Im übrigen gilt das im vorangehenden Kapitel Gesagte²⁾.

¹⁾ Näheres bei van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik; van't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie 1, 170; 3, 116; Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie (2. Aufl.), 2 (2) 199; Nernst, Theoretische Chemie (8. Aufl.), 624; hier sehr reichhaltige Literaturangaben, und besonders Mellor, Chem. Statics and Dynamics. London 1904. – Über die Behandlung und Integration kinetischer Messungen in komplizierteren Fällen siehe ferner: Fuhrmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 89 (1880); Esson, Philos. Trans. 156, 216 (1866); Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 177 (1899); Kistiakowsky, daselbst 27, 252 (1898); Bodenstein, daselbst 29, 147, 295, 315, 429, 665 (1899); Kühl, daselbst 44, 385 (1903); Roebuck, Journ. f. physik. Chem. 6, 365 (1902); 9, 927 (1905); Brunner, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 89 (1906); Skrabal, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 42, 60 (1904); Luther u. Schulow, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 772 (1903); Biltz u. Gahl, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 409 (1905); Michi, Gazz. chim. ital. 36, I, 490 (1906); 37, II, 155, 630 (1907); Miller, Journ. f. physik. Chem. 11, 9 (1907); de Lury, daselbst 11, 47, 54 (1907); Bray, Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 403, 569, 731 (1906); Abel, daselbst 56, 558 (1906); Kaufler, daselbst 55, 502 (1906); Luther u. McDougall, daselbst 55, 477 (1906); J. Hirniak, Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 675 (1911); A. Lotka, Zeitschr. f. physik. Chem. 72, 508 (1910); C. L. Jungius, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 368 (1904). – Zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten in stromenden Gasen siehe Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 665 (1899); Hunter, daselbst 53, 441 (1903); Wegscheider, daselbst 35, 577 (1900); Jellinek, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 35, 577 (1906); Bodenstein u. Wolgast, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 322 (1908).

²⁾ Beispiele sind u. a. Stefan, Wien. Akad. Ber. 98 (1880); Boguski, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 558 (1887); Noyes u. Cottle, daselbst 27, 579 (1898); Bodenstein, daselbst 21, 113 (1899); Rayman u. Sulc, daselbst 21, 481 (1896); Goldschmidt, daselbst 31, 235 (1899); Bredig und seine Schüler,

Die Untersuchung homogener Gleichgewichte erstreckt sich meist auf Gase¹⁾ und Lösungen¹⁾. Sie läuft auf die Konzentrationsbestimmung der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe hinaus. Die Anzahl der Unbekannten ist durch die stochiometrischen Beziehungen beim Umsatz eingeschränkt und kann noch weiter eingeschränkt werden durch die Wahl bekannter Ausgangskonzentrationen oder durch Bodenkörper. Bei einigermaßen verdünnten Lösungen kann die angenäherte Gültigkeit der Gleichgewichtsgleichung innerhalb nicht zu weiter Konzentrationsgrenzen zur fernerer Einschränkung der Zahl der Unbekannten dienen.

Im übrigen gelten für die Konzentrationsbestimmungen dieselben Gesichtspunkte, die S. 593 ff. erwähnt wurden. Insbesondere sind chemische Methoden mit Vorsicht (S. 594) zu verwenden.

A) Rein chemische Methoden (z. B. Titration) sind nur dann anwendbar, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit infolge Verbrauchs der gemessenen Komponenten klein ist. (Dies kann, wenn nötig, bewirkt werden, indem das Reaktionsgemisch vor der Messung rasch und tief abgekühlt wird.)

B) Von den physikalischen Methoden sind folgende in erster Linie probeweise anzuwenden.

daselbst 37, 323 (1901); Drucker, daselbst 36, 173, 693 (1901) u. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 29, 459 (1902); Danneel, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 415 (1900); Bohr, Wied. Ann. 68, 500 (1899); Drud. Ann. 1, 244 (1900); Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 742 (1903); Senter, Journ. f. physik. Chem. 9, 311 (1905); Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 314 (1890); 66, 449 (1909); Richards u. Archibald, Am. Chem. Journ. 26, 61 (1901), L. Bruner u. Tolloczko, Journ. de Chem. et de Phys. 3, 825 (1905), Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37, 455 (1904); 56, 58 (1907); Andrejew, Zeitschr. f. Kristallogr. 43, 9 (1907); Marc, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 386 (1908). Zur Theorie: Stefan l. c., Noyes u. Whitney, Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 689 (1896); L. Bruner u. Tolloczko l. c.; Drucker l. c.; Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 52 (1904); E. Brunner, daselbst 47, 56 (1904); Freundlich, Zeitschrift f. physik. Chem. 57, 385 (1906); Marc, daselbst 67, 470 (1909); Marc u. Wenk, daselbst 68, 104 (1909). Über den Einfluß der Gefäßwände bei Gasreaktionen: van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik, S. 45 ff.; Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 113 (1899); 26, 725 (1903); 49, 41 (1903); Stock und seine Schüler, Ber. d. Chem. Ges. 37, 885, 901 (1904); 40, 532 (1907); Stock u. Bodenstein, Ber. d. Chem. Ges. 40, 570 (1907); Bodenstein u. Fink, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 1, 46 (1907); A. W. Rowe, ebenda 59, 41 (1907). Über Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff. Bodländer, Langsame Verbrennung (Samml. Ahrens, 3. Heft, 11, 12); Bigelow, Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 493 (1898); Haber, daselbst 35, 81 (1900). Siehe auch „Zersetzungsspannung“, S. 494 ff.

¹⁾ Literatur s. w. u.

1. Eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung resp. Siedepunkterhöhung gibt die gesamte Molarkonzentration der Lösung¹⁾.

2. Leitfähigkeitsmessungen, besonders wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen bekannt sind²⁾ oder sich schätzen lassen, sind ein sehr wertvolles Hilfsmittel. Häufig gibt auch der Unterschied der Leitfähigkeiten der Ausgangsstoffe und der Endstoffe Fingerzeige für das Entstehen oder Verschwinden gewisser Ionen³⁾.

3. Ebenso können die quantitativen Überführungsbestimmungen das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Ionen ergeben, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen bekannt sind.

4. Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten (auch mit Elektroden zweiter Art) gestattet häufig die Konzentrationen bestimmter Ionen zu ermitteln⁴⁾.

5. Die Konzentration eines bestimmten Ions läßt sich auch durch die Löslichkeitserniedrigung schwerlöslicher Salze mit demselben Ion finden⁵⁾.

6. Die Konzentration von gefärbten oder drehenden Stoffen wird auf (spektro-)kalorimetrischem resp. spektrophotometrischem und polarimetrischem Wege ermittelt⁶⁾. Siehe auch 2, Anm. 3.

7. Ein Mittel, das häufig zur Bestimmung der Konzentration bestimmter Stoffe im Gemenge dienen kann, ist die Ermittlung des Tei-

¹⁾ Jones und seine Schüler, *Am. Chem. Journ.* 23, 89, 512 (1900); 28, 329 (1903); 31, 303 (1904); *Zeitschr. f. physik. Chem.* 46, 244 (1903), 49, 385 (1904); W. Biltz, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 40, 182 (1901).

²⁾ Sill, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 51, 577 (1904); Dullberg, *daselbst* 54, 129 (1903); Hofmann, *daselbst* 45, 584 (1903); Sand, *daselbst* 48, 610 (1904); Winkelblech, *daselbst* 36, 546 (1901).

³⁾ Über Dissoziationsbestimmung von Säuren mittels acidimetrischer Indikatoren siehe Salm, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 63, 83 (1908), ferner die S. 597 Anm. 2 angeführte Literatur.

⁴⁾ B. Neumann, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 14, 193 (1894); Kuster u. Thiel, *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 33, 129 (1903); Thiel, *ebenda* 24, 1 (1900); Pissarjewski u. Lemcke, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 52, 479 (1905); Ogg, *daselbst* 27, 285 (1898); Bodländer u. Fittig, *daselbst* 39, 597 (1902); Jahn, *daselbst* 33, 545 (1909); 27, 295 (1898); Sherrill, *daselbst* 43, 705 (1903); Nernst u. Sand, *daselbst* 48, 601 (1904); Sammet, *daselbst* 53, 641 (1905).

⁵⁾ v. Ende, *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 26, 129 (1901); Noyes, vgl. S. 312

⁶⁾ Küster, *Ber.* 31, 1847 (1898); Hudson, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 44, 487 (1903); 50, 273 (1904); Lewis, *daselbst* 52, 224 (1905); Donnan, *daselbst* 19, 465 (1896); Jellett, *Transact. Irish Acad.* 25, 371 (1875); Sidgwick u. Moore, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 58, 385 (1907); J. Hildebrand, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 14, 349 (1908); A. Thiel, A. Daßler u. F. Wulfsen, *Fortschr. d. Chem. usw.* 1924; J. Cundall, *Journ. Chem. Soc.* 1076 (1891); H. v. Halban u. L. Ebert, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 112, 359 (1924).

ungsverhältnisses des Stoffes zwischen der gegebenen Lösung einerseits und einem zweiten nicht mischbaren Lösungsmittel andererseits, bei flüchtigen Stoffen tritt an dessen Stelle die Konzentrations-, d. h. Partialdruckbestimmung im Dampfraum¹⁾.

8. Die Konzentrationsbestimmung von Stoffen, die nach einem bekannten Gesetz eine Reaktion katalytisch beschleunigen, kann auch durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. So z. B. wird die Konzentration von Wasserstoffion in einem Gemenge häufig durch den beschleunigenden Einfluß gemessen, den es auf die Zuckerinversion ausübt²⁾. Auch die Konzentrationen (zum Teil sehr geringe) anderer Stoffe lassen sich voraussichtlich auf diese Weise quantitativ messen³⁾.

9. Auch wenn ein Stoff an einer zeitlich verfolgbaren Reaktion beteiligt ist, kann man — falls die Geschwindigkeitskonstante bekannt ist — aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration des betreffenden Stoffes finden. Voraussetzung ist, daß die Einstellung des ursprünglichen Gleichgewichtes (welches durch Verbrauch des betreffenden Stoffes verschoben wird) so langsam erfolgt, daß sie im Vergleich zu dem Ablauf der Hilfsreaktion als unendlich langsam angesehen werden kann. Ist dies nicht der Fall, so darf man nur die Anfangsgeschwindigkeit messen⁴⁾.

10. Weniger eindeutig in den zu ziehenden Schlußfolgerungen sind alle Meßverfahren, welche sich auf die Ermittlung allgemeiner⁵⁾ Eigenschaften beziehen. Hierher gehören die Ermittlung des Unterschiedes von Dichte, Brechungsvermögen, Reibung, Oberflächenspannung, Gesamtenergie usw. der ursprünglichen Stoffe einer-, des Gleichgewichts-

¹⁾ Skraup, Wien. Monatsh. Chem. 15, 775 (1894); Hantzsch u. Seibaldt, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 258 (1899); Hantzsch u. Vagt, 38, 705 (1901); Drucker, daselbst 49, 463 (1904), Rothmund u. Drucker, daselbst 49, 827 (1902); Calvert, daselbst 38, 513 (1901); Skirrow, daselbst 37, 84 (1901); Morse, daselbst 41, 709 (1902); Abegg-Sherrill, daselbst 43, 734 (1903); Sand u. Breest, ebenda 59, 428 (1907). Eine Anzahl Verteilungsverhältnisse sind zusammengestellt bei Hertz, Der Verteilungssatz (Ahrens' Samml. Bd. 15, Heft 2) zu finden. Vgl. S. 313.

²⁾ G. Bredig und E. Stern, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 582 (1904), J. H. Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 185 (1904).

³⁾ Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 144 (1898); Trevor, ebenda 10, 321 (1892); Bredig u. Fränkel, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 525 (1905), Weiss, Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 345 (1906).

⁴⁾ Ley, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 193 (1899); H. v. Halban u. W. Hecht, Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 65 (1918).

⁵⁾ Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 129 (1900); E. Brunner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 38, 350 (1904).

gemenges andererseits. Die Methoden 1, 2 und 3 stehen in gewisser Hinsicht zwischen dieser letzten Methode und den übrigen (4 bis 9), welche sich auf das Vorhandensein spezifischer Eigenschaften gründen.

Bei der Untersuchung von Gleichgewichten bei höheren Temperaturen ist (vgl. S. 595) vor der Messung schleunigste Abkühlung zur Stabilisierung (vgl. A) des Gleichgewichtes erforderlich. Dies gilt vor allem auch für Gasgleichgewichte¹⁾.

Häufig kann man aber die Messung bei der hohen Temperatur selbst manometrisch durchführen²⁾.

Manchmal läßt sich ein Gleichgewicht als Teil eines zusammengesetzten Gleichgewichtes ermitteln³⁾.

Gleichgewichte in homogenen, kondensierten (festen und flüssigen) Systemen sind in neuerer Zeit verschiedentlich Gegenstand der Untersuchungen gewesen.

Als Untersuchungsmethoden stehen im Vordergrund die Bestimmungen von Schmelz- und Umwandlungspunkten, zumal bei Mischkristallen. Ferner haben Messungen der Viskosität, der optischen Eigenschaften, der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, des spezifischen Gewichtes (Pyknometer, Dilatometer) und der Löslichkeit Anwendung gefunden⁴⁾.

¹⁾ Beispiele hierzu finden sich bei Muthmann u. Hofer, Ber. d. Chem. Ges. 36, 438 (1903); Nernst, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wissensch. Göttingen (1904) 261, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45, 126 (1905); Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 710 (1905); Nernst u. v. Wartenberg, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wissensch. (1905) 35, 65; Zeitschr. d. physik. Chem. 56, 534, 548 (1906); Haber, Thermodynam. techn. Gasreaktionen. München 1905; Haber u. Richardt, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 38, 5 (1904); Hunter, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 441 (1905), 363; Hahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 563 (1903); Fischer, Ber. d. Chem. Ges. 39, 940, 2557 (1906); 40, 443, 1111 (1907).

²⁾ Vgl. z. B. M. Bodenstein u. M. Katayama, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 244 (1909); G. Starck u. M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 961 (1910); H. v. Wartenberg u. F. A. Henglein, B. 55, 1003 (1922). Auch die Wärmeleitfähigkeit wurde schon zur Ermittlung der Gleichgewichtslage verwendet. Vgl. W. Nernst, Boltzmann-Festschr. 904 (1904); C. Feliciani, Phil.-Ztg. 6, 20 (1904); J. Langmuir, Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 217 (1917); Journ. Am. Chem. Soc. 34, 860 (1912); 37, 417 (1914).

³⁾ Beispiele finden sich bei O. Hahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 513 (1904); K. Vogel v. Falkenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 313 (1906); Foote u. Scholes, Journ. Am. Chem. Soc. 33, 1275 (1911); L. Wohler u. R. Gunther, Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 276 (1923).

⁴⁾ Vergleiche hierzu: van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 322 (1890); Küster, daselbst 17, 367 (1865); Bodlaender, Neues Jahrbuch für Mineral. Beil.-Band 12, 25 (1908), ferner die zusammenfassenden Werke von Ostwald,

Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt namentlich bei starren Systemen und tiefen Temperaturen meist ziemlich langsam, doch können auch hier Katalysatoren sowie mechanische Erschütterungen den Vorgang unter Umständen wesentlich beschleunigen¹⁾.

Über die Diffusion in starren Systemen siehe Roberts Austen²⁾.

Heterogene Gleichgewichte sind in großer Anzahl untersucht worden. Hier tritt vor allen Dingen die „thermische Analyse“ (Schmelzpunktsbestimmungen sowie Dampfdruckbestimmungen), Bestimmungen der Löslichkeit und Volumänderungen, sowie die mikrophotographische Untersuchung in den Vordergrund³⁾.

Eine gewisse Mittelstellung zwischen homogenen und heterogenen Gleichgewichten nehmen die Gleichgewichte an Oberflächen, die Kapillargleichgewichte ein⁴⁾.

Lehrbuch d. allgem. Chemie. 2. III. S. 1ff.; Bruni, Feste Lösungen, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge. Bd. 6, 12. Stuttgart 1901; und Feste Lösungen u. Isomorphismus. Leipzig 1908; Findlay, Einfuhr. in die Phasenlehre. Leipzig 1907. — Einige spezielle, genauer untersuchte Fälle siehe bei Lobry de Bruyn et Jungius, Rec. Pays Bas. 22, 298 (1903). Die Arbeiten über die dynamische Allotropie des Schwefels: Smith u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 460 (1903); 52, 002 (1905); 54, 257 (1906); 57, 685 (1907), 61, 200 (1907); Hoffmann u. Rothe, daselbst 55, 113 (1906); 59, 448 (1907); Wigand, daselbst 63, 273 (1908); Kruyt, daselbst 64, 513 (1908); hier Literaturübersicht, 65, 486 (1909); 67, 321 (1909); und des Selens: Saunders, Journ. f. physik. Chem. 3, 423 (1900); Marc, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37, 459 (1903); 48, 393 (1906); 50, 446 (1906); 53, 298 (1907); sowie Die physik.-chem. Eigenschaften des Selens. Hamburg 1907; v. Schrott, Wien. Akad. Ber. 15 (1906). 1. Abt. II^a, Ries, Die elektrischen Eigenschaften u. die Bedeutung des Selens. Berlin 1908. Über die elektrische Leitfähigkeit bei Mischkristallen siehe Guertler, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 51, 403 (1906); 54, 58 (1907).

¹⁾ Siehe Smith u. Holmes l. c. 42, 469 (1903); 52, 002 (1905); Marc l. c. 48, 393 (1906); 50, 446 (1906).

²⁾ Proc. Roy. Soc. 67, 101 (1900); Spring, Zeitschr. f. phys. Ch. 15, 65 (1894).

³⁾ Sehr ausführliche Angaben finden sich in den Spezialwerken Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte. Braunschweig 1904; G. Tammann, Aggregatzustände. Leipzig 1924; G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig 1921; R. Kremann, Über die Anwend. der thermischen Analyse zum Nachweis chem. Verbindungen. Stuttgart 1909, van't Hoff-Cohen, Stud. zur chemischen Dynamik. Leipzig 1896, Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Bd. 2^m. Leipzig 1906; Findlay, Einführung in die Phasenlehre. Leipzig 1921; Guertler, Metallographie. München 1909.

⁴⁾ Über Theorie u. Methodik siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 385 (1906); Travers, Proc. Roy. Soc. London 78, Serie A9; Mc. Bain, Journ. Chem. Soc. 91, 1683 (1907); Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 471 (1909); Davis, Journ. Chem. Soc. 91, 1666 (1907); sowie besonders das umfassende Werk von Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1923.

Zwanzigstes Kapitel

Röntgenstrahlenaufnahmen an festen Körpern

Die im folgenden geschilderten experimentellen Methoden sind dadurch charakterisiert, daß dabei das Untersuchungsobjekt von Röntgenstrahlen getroffen wird und die vom Untersuchungsobjekt ausgehenden Beugungsstrahlen nach Intensität und Richtung gemessen werden. Dem steht gegenüber das Forschungsgebiet, das vorwiegend vom Physiker bearbeitet wird, bei dem die zu untersuchende Substanz als Antikathode benützt und dadurch selbst zur Aussendung charakteristischer, von der Struktur und dem chemischen Zustand des strahlenden Elements unabhängigen Strahlungen angeregt wird. Es darf z. Z. als Voraussetzung gelten, daß zur Röntgenanalyse nur dann geschritten wird, wenn die chemische Untersuchung des Objektes so weit als irgendmöglich bereits geschehen ist. Es ist zwar versucht worden, auch die Röntgenanalyse durch Sekundärstrahlen als Ersatz für die chemische Analyse zu benützen, in erster Linie bei Körpern, die feinkristallin und aus wenigen kristallographisch und chemisch definierten Komponenten aufgebaut sind, wie z. B. Eruptivgesteine. Eigentliche Erfolge sind jedoch bis jetzt auf diesem Wege nicht erzielt und auch die Aussichten für eine Verwendungsmöglichkeit der Röntgenanalyse in dieser Richtung gering.

Im folgenden ist die Methodik der Röntgenstrahlenuntersuchungen eingeteilt nach der Art der Versuchskörper und nach den Zwecken, die der Physikochemiker mit der Untersuchung verbindet.

1. Deutliche Kristalle mit anderweitig meßbaren kristallographischen Konstanten.

1. Konstruktion der Röntgenröhren für Laueaufnahmen. Zur Untersuchung fester Körper eignen sich nur Röntgenröhren, deren Bauart einen dauernden Betrieb bei hoher Strahlenintensität unter konstanten Verhältnissen gewährleistet. Besonders bewährt hat sich in dieser Hinsicht die Lilienfeldröhre, die einen Teil der Fig. 1 bildet. Bei G ist eine Glühkathode eingeführt, die Elektronen im Überschuß erzeugt. Der zur eigentlichen Kathodenstrahlbildung verwendete Anteil der Elektronen wird durch ein stufenweis regulierbares Spannungsgefälle von G nach der durchbohrten eigentlichen Kathode L geführt, wobei Form und Durchmesser des Kathodenstrahls durch die entsprechenden Abmessungen der Bohrung gegeben sind. Auf der Antikathode bei A ist mit Rücksicht auf die intensive Wärmeentwicklung

ein Blech aus schwerschmelzbarem Metall aufgelötet. Dauernd fließendes Wasser kühlt den hohlen Antikathodenkörper. Die Röhre ist in bezug auf Strahlenintensität und „Härte“ in sehr weiten Grenzen momentan regulierbar durch Einstellung des zwischen *G* und *L* bestehenden Spannungsfalles.

Ähnlich ist die Einrichtung nach dem Coolidgeprinzip, wobei der Glühdraht *G* in der irgendwie hohl geformten Kathode selbst angebracht ist. Die Apparate zur Einstellung und Aufrechterhaltung des Spannungsfalles zwischen *G* und *L* kommen dadurch in Fortfall. Die

Regulierung wird durch höhere oder tiefere Temperatur des Glühdrahts selbst bewirkt.

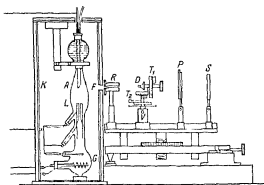


Fig. 450

Die Vorteile der geschilderten Konstruktions-typen für die Röntgenstrahlenuntersuchung fester Körper sind so groß, daß gewöhnliche „gashaltige“ Röntgenrohren wegen Inkonstanz des Betriebs und schwieriger Regulierbar-

keit für den vorliegenden Zweck ganz außer Gebrauch gekommen sind.

Über Anwendungsgebiet und Wirkungsweise selbstgekkitteter und dauernd an der Pumpe gehaltener Röhren wird unter II, S. 635 berichtet.

2. Die Lauesche Versuchsanordnung. Fig. 1 zeigt eine für die verschiedensten Anforderungen geeignete Apparatur. Die Röntgenröhre ist in dem Kasten *K* aufgestellt, der durch eine 1 cm starke Schicht aus nichtleitendem Bleigummi für Röntgenstrahlen undurchlässig gemacht ist. Durch ein kleines Fenster bei *F* treten Röntgenstrahlen aus, die durch die zylindrische Bohrung des Bleiklotzes *R* noch mehr eingengt werden. Soll bei der photographischen Aufnahme der Primärstrahl senkrecht zu einer Kristallplatte verlaufen, so wird diese am besten gleich auf die Stirnwand des Bleiklotzes *R* aufgelegt. Die Dicke des Kristallplättchens richtet sich nach der Durchlässigkeit für Röntgenlicht und der Festigkeit des Materials und schwankt zwischen $\frac{1}{10}$ und 1 mm.

Ist der Kristall sehr klein (es genügt noch ein Kornchen von 0,005 cbmm) oder ist er so geformt, daß er nicht auf die Blendenwand aufgelegt werden kann, so setzt man ihn bei *D* auf den kleinen zweikrei-

sigen Drehapparat V . Die Einstellung nach gewachsenen Kristallflächen erfolgt durch ein für Autokollimation eingerichtetes, auf die optische Bank aufsetzbares, mit seiner Achse parallel zur Bohrung des Bleiklotzes R orientiertes Feinrohr. Die Teilkreise T_1 und T_2 ermöglichen Neuorientierungen für weitere Aufnahmen in Beziehung auf die Ausgangslage bei der ersten Aufnahme. (Die für das Experiment natürlich unbrauchbare Stellung des Tischchens V ist nur aus zeichnerischen Gründen gewählt.) Das kleine Goniometer ist so gebaut, daß Präparat D zur Vermeidung von Intensitätsverlusten unmittelbar an die Rohrenblende R herangeschoben werden kann. In P ist die photographische Platte senkrecht zum Primärstrahl (meistens 4 cm vom Kristall entfernt) aufgestellt. Bei S befindet sich ein Fluoreszenzschirm, auf dem sich ein heller Primärfleck zeigen muß, wenn die horizontale und vertikale Verschiebung der optischen Bank die richtige Orientierung ergeben hat.

3. Intensitätsverteilung im Primärstrahlspektrum beim Laueexperiment. Da beim Laueversuch alle Wellenlängen eines gewissen Bereiches mit vergleichbarer Intensität vorhanden sein müssen, wird die Röntgenröhre so betrieben, daß charakteristische Einzelstrahlung des Antikathodenmaterials möglichst nicht erregt wird. Die L -Strahlung der als Antikathodenmetall meist verwendeten Elemente Pt und W wird durch die Glaswand der Röhre bereits genügend absorbiert. Die K -Strahlung (siehe Tab. 1) kann durch eine entsprechende Betriebsspannung vermieden werden.

Tabelle 1.

Elemente	Wellenlängen der K -Reihe 10^8			
	β_2	β_1	α_1	α_2
W . .	0,1794	0,1844	0,2089	0,2135
Pt .	0,1574	0,1634	0,1850	0,1898

Aus der Einsteinschen Beziehung $eV = h\nu$, wobei V die Spannung, e die Ladung des Elektrons, h die Plancksche Konstante und ν die Frequenz bedeuten, ergibt sich unter Einsetzung der entsprechenden Werte, daß die an der Röhre liegende Spannung in KV höchstens betragen darf

$$V = 12,36/\lambda,$$

bis die Wellenlänge λ in \AA von der Röhre ausgesendet wird. In Fig. 451 sind Messungen von Hull wiedergegeben, die das Herausreten der $K\alpha$ -Strahlung bei gesteigerter Spannung veranschaulichen.

4. Symmetrieproofung durch eine Laueaufnahme. Nach geeigneter Expositionszeit zeigt sich auf der photographischen Platte

(Fig. 450) außer dem solarisierten Primärfleck eine Schar mehr oder weniger symmetrisch angeordneter Flecken, die Auftreffpunkte der Sekundärstrahlen. Man kann sich nach Bragg die Sekundärstrahlen als Reflexionen des Primärstrahls an inneren Netzebenen des Kristalls vorstellen. In Fig. 452 liegt bei O das Kristallplättchen. Die Lage der ins Auge gefaßten Netzebenen ON ist durch die Schrägschraffierung angedeutet, der Sekundärstrahl OS bildet den Winkel θ mit dem Primärstrahl OP , wenn die Netzebene ON ($= (hkl)$) mit OP den Winkel $\frac{\theta}{2}$ einschließt. Dann ist nach Bragg

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \frac{\theta}{2} = r\lambda,$$

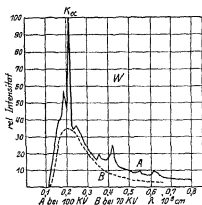


Fig. 451.

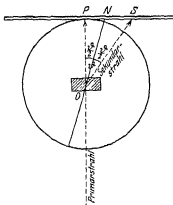


Fig. 452.

d ist die Periodizität des (hkl) -Netzebenensatzes, r die Ordnungszahl der Reflexion $\sim 1, 2, 3 \dots$. Wenn, wie im Lauephotogramm, der Kristall während der Aufnahme ruhig steht ($\frac{\theta}{2} = \text{const.}$) und genügend verschiedene Wellenlängen vorhanden sind, erscheinen in einem Beugungsflecken des Photogramms die Wellenlängen $\lambda_r = \frac{2}{r} d_{(hkl)} \sin \frac{\theta}{2}$. Symmetrische Beugungsflecken um den Primärfleck verraten symmetrisch liegende gleich beschaffene Netzebenensätze.

Soll eine Symmetrieprüfung vorgenommen werden, so ist zu bedenken, daß im Lauephotogramm nur die Symmetrieelemente des Kristalls sichtbar werden, die dem Primärstrahl parallel verlaufen. So zeigt Taf.-Fig. 1 das Röntgenbild der regulären Zinkblende parallel einer Rhombendodekaedernormalen. Die hexakistetraedrische Symmetrie wird im Lauephotogramm zu einer hexakisoktaedrischen. Demgemäß

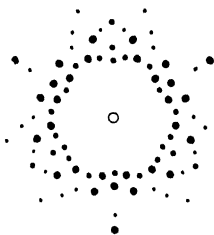
erscheinen senkrecht zum Photogramm im Primärfleck eine zweizählige Achse und die Spuren von zwei senkrecht aufeinanderstehenden ungleichen Symmetrieebenen. (In allgemeiner Lage liefert jeder noch so hochsymmetrische Kristall unsymmetrische Photogramme.) Da die Reflexion auf der einen Seite eines Netzebenensatzes stets ebenso verläuft wie auf der Gegenseite, ergibt die röntgenographische Untersuchung notwendig Zentrosymmetrie. Statt der 32 Symmetrieklassen erscheinen im Laueexperiment deshalb nur 11 (siehe Tab. 2).

Tabelle 2

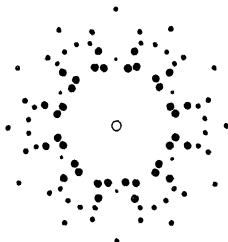
Wirkliche Symmetrie	Röntgenographische Symmetrie
Triklin- <i>asymmetrisch</i>	Triklin-pinakoidal
Triklin-pinakoidal	Triklin-pinakoidal
Monoklin-sphenoidisch	Monoklin-prismatisch
Monoklin-domatisch	Monoklin-prismatisch
Monoklin-prismatisch	Monoklin-prismatisch
Rhombisch-bisphenoidisch	Rhombisch-bipyramidal
Rhombisch-pyramidal	Rhombisch-bipyramidal
Rhombisch-bipyramidal	Rhombisch-bipyramidal
Tetragonal-bisphenoidisch	Tetragonal-bipyramidal
Tetragonal-pyramidal	Tetragonal-bipyramidal
Tetragonal-bipyramidal	Tetragonal-bipyramidal
Tetragonal-trapezoedrisch	Ditetragonal-bipyramidal
Tetragonal-skalenoedrisch	Ditetragonal-bipyramidal
Ditetragonal-pyramidal	Ditetragonal-bipyramidal
Ditetragonal-bipyramidal	Ditetragonal-bipyramidal
Trigonal-pyramidal	Trigonal-rhomboedrisch
Trigonal-rhomboedrisch	Trigonal-rhomboedrisch
Trigonal-trapezoedrisch	Ditrigonal-skalenoedrisch
Ditrigonal-pyramidal	Ditrigonal-skalenoedrisch
Ditrigonal-skalenoedrisch	Ditrigonal-skalenoedrisch
Trigonal-bipyramidal	Hexagonal-bipyramidal
Hexagonal-pyramidal	Hexagonal-bipyramidal
Hexagonal-bipyramidal	Hexagonal-bipyramidal
Ditrigonal-bipyramidal	Dihexagonal-bipyramidal
Hexagonal-trapezoedrisch	Dihexagonal-bipyramidal
Dihexagonal-pyramidal	Dihexagonal-bipyramidal
Dihexagonal-bipyramidal	Dihexagonal-bipyramidal
Tetraedrisch-pentagondodekaedrisch	Dyakisdodekaedrisch
Dyakisdodekaedrisch	Dyakisdodekaedrisch
Pentagonikositetraedrisch	Hexakisoktaedrisch
Hexakisoktaedrisch	Hexakisoktaedrisch
Hexakisoktaedrisch	Hexakisoktaedrisch

Die Bestimmung der Röntgenklasse ist zwar durch viele Laueaufnahmen auch bei Kristallen möglich, von denen keine kristallographi-

schen Konstanten anderweitig gefunden sind¹⁾. In der Regel wird man die eingehendere (vgl. Tab. 2) und weniger umständliche Symmetrie-



unter 575° C
Fig. 453.



über 575° C
Fig. 454.

bestimmung mit Hilfe goniometrischer Messung von Flächenwinkeln gewachsener Kristallflächen vorziehen. Wenn hierdurch zweifelsfreie Resultate nicht zu erreichen sind, wird die Ätzmethode zu Hilfe genommen. Man erzeugt durch möglichst langsam betriebene Auflösung des Kristalls Vertiefungen, die zufällig über die gewachsene Kristallfläche verteilt, aber in ihrer Form gesetzmäßig sind (Ätzgrubchen). Bei der goniometrischen Untersuchung in parallelstrahligem Licht wird dann das punktförmige Bildchen des Goniometersignals zu einer Lichtfigur auseinandergezogen. Die Symmetrie der Lichtfigur muß mit der Symmetrie der Kristallklasse im Einklang stehen.

Symmetriebestimmungen nach der Lauemethode sind mit Erfolg zur Feststellung von Modifikationsänderungen zu benutzen. So wurde von F. Rinne aus zwei Basisphotogrammen des Quarzes, von denen das eine unter, das andere über 575° hergestellt war, der Umschlag von α - in β -Quarz bei 575° nachgewiesen (Fig. 453

und 454). Natürlich konnte über 575° eine der vier Kristallklassen vorliegen, die im Röntgenbild dihexagonal-bipyramidal wirken. Ebenso

¹⁾ Schilderung der Methode siehe Zentralbl. f. Min. 1020. S 52.

wurden unter 575° drei Klassen in Frage kommen. Erst durch Ätzversuche (von R. Nacken) ist der Umschlag des trigonal-trapezoeidrischen in hexagonal-trapezoeidrischen Quarz bewiesen.

5. Verwendung der Lauemethode zur Homogenitätsprobe. Homogenität herrscht, wenn jeder Kristallteil mit jedem irgendwo herausgeschnittenen gleichgeformten und parallel liegenden durchaus gleich ist. Jedes vom Primärstrahl getroffene Kristallelement entwirft dann sein Beugungsbildchen mit Hilfe vollkommen paralleler Beugungsstrahlen auf die photographische Platte. Trifft ein zylindrischer Primärstrahl ein Kristallplättchen senkrecht zur Oberfläche, so kann man sich vorstellen, daß er der Reihe nach eine große Zahl parallel übereinander liegender, sehr dünner Kristallscheibchen durchsetzt. Jedes Scheibchen sendet ein paralleles, gleichgeformtes Beugungsbild in bestimmter Beugungsrichtung nach der photographischen Platte. In je größerer Eindringungstiefe ein Kristallelement liegt, um so mehr wird sein Bild auf der Platte nach dem Primärfleck hin verschoben. Die Bildchen schichten sich vollkommen regelmäßig übereinander, nur wird die vom letzten Bildchen gelieferte Intensität von der des ersten Bildes wegen geänderter Absorptionsbedingungen etwas verschieden. Man kann danach die Intensitätsverteilung innerhalb der Beugungsflecken berechnen, die ein vollkommen homogener Kristall liefert. Es ist bemerkenswert, daß bis jetzt nur wenige Kristalle diese Homogenitätsprüfung annähernd und keiner vollständig bestanden hat.

Ist das Kristallplättchen relativ dünn, dann kann ein bestimmter geformter, ausgedehnter Primärfleck die Positionsänderung langs der getroffenen Fläche sichtbar machen. In Taf.-Fig. 2 ist ein Lauephotogramm von einem Glimmerplättchen mit schwacher elastischer Verbiegung hergestellt. Der Primärstrahl war durch einen Spalt ausgeblendet und das Streifenphotogramm kann als Superposition von vielen in der Spalt richtung gegeneinander verschobenen Punktphotogrammen aufgefaßt werden. Wird die Glimmerplatte ohne innere Verbiegung photographiert, so stehen alle abgelenkten Spaltbilder parallel. Aus der charakteristischen Verdrehung der Taf.-Fig. 2 kann die Position der Kristallachsen längs der von Röntgenlicht getroffenen Stelle Punkt für Punkt bestimmt werden.

Handelt es sich nicht um elastische, sondern um plastische Verbiegung, so gehen die Richtungsänderungen langs des vom Röntgenlicht getroffenen Kristallteiles nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft durch einzelne sehr kleine gegeneinander verdrehte Kristallpartikeln vor sich. Taf.-Fig. 3 ist das Lauephotogramm einer Steinsalzlamele, die

nach Form und Biegung dem Glimmerplättchen der Taf.-Fig. 2 durchaus ähnlich ist. Durch die diskontinuierlichen, abgelenkten Blendenbilder verrät sich der gegenüber Glimmer geänderte Biegungsvorgang.

Befinden sich sehr viele, sehr kleine Kristallpartikeln in nicht idealer Unordnung, so ragen aus dem Hof des Primärstrahls mehr oder weniger symmetrisch verwaschene Schwärzungstreifen heraus, was gelegentlich als Röntgenasterismus bezeichnet wurde und zur Enthüllung der Geometrie des in dem Kristallhaufwerk herrschenden Ordnungsprinzips benutzt werden kann.

6. Indizesbestimmungen im Lauephotogramm. Soll eine

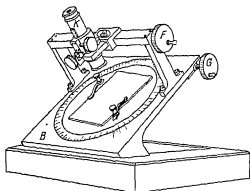


Fig. 455.

Bestimmung der Kristallstruktur oder der numerischen Werte des Achsenverhältnisses auf Grund eines Lauephotogramms vorgenommen werden, so sind die auf der photographischen Platte sichtbaren Beugungsflecken nach Lage und Intensität auszumessen. Fig. 455 zeigt ein Instrument¹⁾, das zur Lagenbestimmung geeignet ist, wo

es sich um schnell zu vermessende vielpunktige Photogramme handelt. Ein Fernrohr *K*, das an der mit Maßstab versehenen Gleitschiene bei *E* verschoben werden kann, steht senkrecht über der drehbaren, durchsichtigen Kreisscheibe *B*, deren Rand eine Gradeinteilung trägt. *F* und *G* sind Feineinstellungen. Nachdem der Drehungsmittelpunkt der Scheibe *B* bestimmt und die photographische Platte mit dem Durchstichpunkt des Primärstrahls in diesen Drehungsmittelpunkt gebracht ist, ergeben die Ablesungen auf der Gleitschiene und am Rand der Kreisscheibe Polarkoordinaten α, φ . Ist die volle Symmetrie eines Photogramms durch einen Einstellungsfehler vor der Aufnahme gestört, so läßt sich oft mit genügender Annäherung Symmetrie wieder herstellen, indem man die α - und φ -Werte offensichtlich zusammengehöriger Punkte mittelt, vorausgesetzt, daß nicht Selektivstrahlen durch große Schwärzungsdifferenzen bei geringer Positionsänderung das Zusammensuchen unnötig machen. Aus α und φ ergeben sich die Indizes (hkl) rechnerisch, wenn die Winkel

¹⁾ Nach R. Groß, l. c.

und das Verhältnis der Einheitsabschnitte $a : b : c$ der kristallographischen Koordinatenachsen oder, $b = 1$ gesetzt, $a : 1 : c$ bekannt sind. Es ergibt sich dann z. B. für die sehr einfachen orthotrimetrischen Systeme:

$$\frac{a}{\operatorname{tg} \varphi} : 1 : \frac{c(p + \sqrt{p^2 + z^2})}{z \sin \varphi},$$

p = Abstand des Kristalls von der photographischen Platte.

In der Regel bietet die graphische Deutung Vorteile, da bei ihr offenkundige Fehler der Aufnahme während der Konstruktion durch das Symmetriempfinden des Auges ausgesondert werden können, während sie in den unübersichtlichen, rechnerischen Ansatz mit eingehen.

Die einfachste graphische Deutung ist die mit Hilfe der Quenstedtschen Projektion. Die Netzebene, die einen Beugungsflecken hervorruft, besitzt die gleiche Koordinate φ des Polarkoordinatensystems wie der Beugungsflecken (siehe Fig. 452).

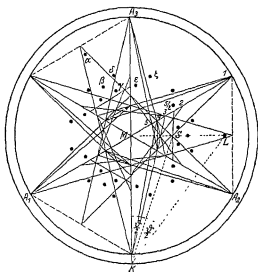


Fig. 456.

Sie schließt mit dem Primärstrahl den Winkel $\frac{\theta}{2}$ ein, wenn der Beugungsstrahl mit dem Primärstrahl den Winkel θ einschließt. Man zeichnet ein Bild der Spuren der „spiegeln- den“ Netzebenen in der Bildebene. In Fig. 456 ist das Lauephoto- gramm der Fig. 453 nochmals gezeichnet. Die drei horizontalen Achsen des hexagonalen Koordinatensystems liegen bei MA_1 , MA_2 , MA_3 . Die Länge MA_1 muß sich zum Abstand p (MK der Zeichnung) verhalten wie das als bekannt vorausgesetzte Achsenverhältnis des Quarzes $a : c = 1 : 1,0999$. Soll z. B. der Beugungsflecken L bestimmt werden, so zieht man von L eine Gerade, nach dem Mittelpunkt M und von M aus die zu ML senkrechte MK . MKL ist der Winkel des Beugungsstrahls zum Primärstrahl $= \theta$. Seine Halbierungsgerade trifft ML bei S . Hier muß die Spur der Netzebene in der Bildebene senk-

recht zu ML errichtet werden. Durch den Schnitt dieser Spur mit den eingezeichneten kristallographischen Achsen erhält man den wirklichen Achsenabschnitt. Dividiert man mit diesem Abschnitt in die Einheitslänge der a -Achse, so hat man den bezuglichen Index (wobei der Index für die c -Achse immer 1 bleiben muß), also in unserem Beispiel $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} 1$ und wegen der notwendigen Ganzzahligkeit mit 2 erweitert (5052).

Zur qualitativen Deutung der Photogramme ist oft die Aufteilung der Punktschar nach Zonenverbänden durch bloße Betrachtung sehr nützlich. Der geometrische Ort für tautozonale Reflexe ist eine Kegelschnittkurve. Die Zonenachse bildet die Rotationsachse des Kegels. An ihrem konstruktiv gefundenen Einstichpunkt in der Ebene der photographischen Platte findet man die Zonensymbole = Koordinaten des Zoneneinstichs in bezug auf das Achsenkreuz des Kristalles. Durchschneiden sich zwei Zonenreflexkreise, deren Zonensymbole m_1, n_1, p_1 bzw. m_2, n_2, p_2 betragen, so erhält man für die im Zonenschnittpunkt liegende Fläche die Indizes aus:

$$hm_1 + kn_1 + lp_1 = 0$$

$$hm_2 + kn_2 + lp_2 = 0.$$

Umgekehrt ergeben sich die Zonensymbole m, n, p , wenn die Flächen $h_1 k_1 l_1$ und $h_2 k_2 l_2$ in der Zone liegen, aus

$$mh_1 + nk_1 + pl_1 = 0$$

$$mh_2 + nk_2 + pl_2 = 0.$$

Ist das Achsenverhältnis noch nicht bekannt, so kann man in Ermangelung von goniometrisch meßbaren gewachsenen Kristallflächen eine Bestimmung aus dem Lauephotogramm vornehmen. Man führt ein mit den Symmetrien des Photogramms verträgliches Achsenkreuz ein mit solchen Einheitslängen, daß die im Photogramm vorhandenen Beugungsflecken möglichst niedrige Indizes erhalten. Dabei sind die Schwarzuungsverhältnisse zu berücksichtigen. Beugungsflecken, die besonders stark sind, müssen im allgemeinen niedrigere Indizes aufweisen als schwächere Beugungsflecken.

Man hat versucht, das Lauephotogramm als Präzisionsgoniometer zu benutzen. Da aber die Entfernung p bei einer merklichen Dicke des Kristallpräparats nicht exakt bestimmbar und wegen der Inhomogenität der Kristalle innerhalb des Beugungsfleckens der mit der Mitte des Primärfleckens korrespondierende Punkt schwierig anzugeben ist, so beträgt die mit der Anordnung erreichte Genauigkeit für das Achsenverhältnis in günstigen Fällen wohl nicht mehr als zirka $\pm 0,01$, während

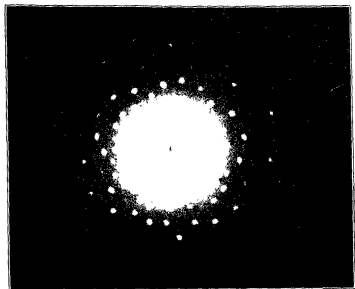


Fig. 1.

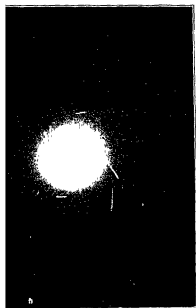


Fig. 2

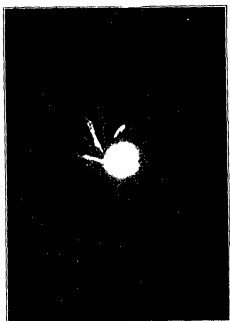


Fig. 3

man mit dem Goniometer an guten Kristallflächen eine Fehlergrenze von $\pm 0,0001$ erreicht.

Gegenüber der unangenehmen Erfahrung, daß die Kristallflächen oft sehr genau meßbar sind und trotzdem mit einem Fehler behaftete Winkel liefern, ist die Messung am Lauephotogramm um nichts verlässlicher, da auch hier Verkrümmungen des Gitters beträchtliche Störungen verursachen.

7. Verwendung des Lauephotogramms zur Strukturbestimmung. Ist von der Atomanordnung des Objekts noch nichts bekannt, so ist die v. Lauesche Methode anderen später zu entwickelnden unterlegen. Ist die Struktur schon im Groben bekannt, so kann die Durchrechnung eines Lauephotogramms oft zu weitgehender Präzisierung der Atomörter führen. Es ist dazu erforderlich, jedem Beugungsflecken einen Schwärzungswert zuzuschreiben, der als Maß für die auftreffende Energie gelten soll. Die Fehler der Beugungsbildchen sind so groß, daß Photometrieren meistens überflüssig ist und die Abschätzung der Schwärzung des Beugungsfleckens an einem benachbarten, möglichst gleich gewählten genügende Anhaltspunkte liefert. Auch die Berechnung der Intensität ist wegen der Kompliziertheit vieler einschlägiger Faktoren nur in grober Annäherung empfehlenswert. Daß die Methode trotzdem empfindlich ist, rührt daher, daß relativ kleine und sehr kleine Verschiebungen der Atomörter bereits sehr große Wirkungen auf die Intensitätsverteilung im Lauephotogramm ausüben. Hat der Kristall ein Raumgitter mit den konjugierten primitiven Abständen a, b, c , sind weiter $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ die Koordinaten des n ten Atoms mit der Elektronenzahl A_n , ausgedrückt in Bruchteilen der bezüglichen a - b - c -Längen, $H_{(hkl)}$ die Dichte der (hkl) -Ebene in dem abc -Gitter, r die

¹⁾ H^2 ergibt sich allgemein zu:

$$\begin{aligned} & h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 c^2 a^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma \\ & + 2 h k l a^2 b c \sin \beta \sin \gamma \cos \varepsilon \\ & + 2 h l a b^2 c \sin \alpha \sin \gamma \cos \eta \\ & + 2 h k a b c^2 \sin \alpha \sin \beta \cos \zeta. \end{aligned}$$

Für höher symmetrische Klassen ergeben sich Vereinfachungen

$$\begin{aligned} \text{Für monoklin:} & \quad h^2 b^2 c^2 + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 + 2 h l a b^2 c \cos \eta; \\ \text{für rhombisch} & \quad h^2 b^2 c^2 + k^2 a^2 c^2 + l^2 a^2 b^2; \\ \text{für quadratisch.} & \quad [(h^2 + k^2) c^2 + l^2 a^2] a^2; \\ \text{für kubisch:} & \quad (h^2 + k^2 + l^2) a^4; \\ \text{für rhomboedrisch:} & \quad [h^2 + k^2 + l^2 + 2(hk + kl + lh) \cos \varepsilon] \sin^2 \alpha \cdot a^4; \\ \text{für hexagonal:} & \quad a^2 c^2 (h^2 + i^2 + h i) + \frac{1}{3} l^2 a^4. \end{aligned}$$

Dabei sind α, β, γ die Winkel zwischen den positiven Achsenrichtungen mit den primitiven Längen a, b, c und ε, η, ζ die Flächenwinkel an dem von a, b, c gebildeten Dreieck

Ordnungszahl der Reflexion und I die Intensität einer gemäß der Beugungsgleichung

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = r\lambda$$

passenden Wellenlänge, so ist die Intensität des Beugungsstrahls der entsprechenden Ordnung näherungsweise proportional dem Ausdruck

$$I \sim \left| \sum_n A_n e^{2i\pi r(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 I_r \frac{1}{r^2 H^2}$$

In jedem Beugungsflecken des Lauephotogramms wirken mehrere Reflexionsordnungen r von verschiedener Wellenlänge zusammen. Für die Gesamtintensität ist

$$I \sim \sum_i \left| \sum_n A_n e^{2i\pi r_i(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 I_r \frac{1}{r^2 H^2}.$$

Diese Beziehung wird noch modifiziert durch den Debyeschen Temperaturfaktor, durch die verschiedene Absorbierbarkeit verschiedener Wellenlängen und die verschiedenen Absorptions- und Abbildungsbedingungen für verschieden gerichtete Beugungsstrahlen. Der Vergleich der Schwärzungen darf möglichst nur an Beugungsflecken mit gleichem Abstand vom Primärfleck angestellt werden.

Die für I , in Frage kommenden Wellenlängen entnimmt man der Bragg'schen Beziehung, die I_r selbst einer Eichkurve des Primärstrahl-spektrums, die durch Photometrierung eines Spektrometerphotogramms (siehe später) entworfen und am Lauephotogramm eines bereits bekannten Kristalls kontrolliert wird (z. B. Fig. 457, Kurve B).

Um erste Anhaltspunkte zu gewinnen, wird bei einem strukturell unbekannten, aber in bezug auf die anderweitigen Konstanten bereits erforschten Kristall die „Methode des Indizesfeldes“ benutzt (angegeben von R. Groß).

Das Verfahren soll am Beispiel des Eises vorgeführt werden. Der Einfachheit halber sei vorausgesetzt, daß das Achsenverhältnis $c : a$ und die richtige Lage der Achsen bereits bekannt sind. Aus dem spezifischen Gewicht $\sim 0,9161$, der Zahl der im Elementarparallelepiped vorhandenen Atome, den Elektronenzahlen von Wasserstoff $\approx H$ und Sauerstoff $\approx O$ ergibt sich

$$\frac{Z(2H + 1O) \cdot 1,65 \cdot 10^{-21}}{\frac{1}{2} a^2 c} = 0,9161.$$

Ersichtlich ist Z bestimmt, wenn die absolute Größe von a^2 und damit auch c bekannt ist.

Die (hik) -Werte werden auf der Ordinate nach $h^2 + i^2 + k^2$ geordnet und die l -Werte auf der Abszisse angetragen (Fig. 457). Ein möglicher Punkt (hik) ist durch ein Kreuzchen im Diagramm angedeutet, alle im Photogramm vorhandenen Punkte sind außerdem durch einen kleinen Kreis bezeichnet. Die im Photogramm vorhandenen Beugungsflecken werden von den Grenzen ODA , CDE und OBE eingeschlossen.

Grenze ODA entspricht der Bedingung $2d \sin \frac{\theta}{2} = \lambda_{\min}$, das heißt: mindestens die Spiegelung erster Ordnung erfordert eine geeignete Wellenlänge (also $> \lambda_{\min}$). d und $\sin \frac{\theta}{2}$ sind durch einen Ausdruck darzustellen, der nur Achsenlängen und Indizes enthält, in dem besonderen Fall also

$$h^2 + i^2 + k^2 < \frac{3al}{2c\lambda_{\min}} - \frac{3aI^2}{4c^2} \quad (1)$$

λ_{\min} war $0,28 \text{ \AA}$. Werden die absoluten Werte der Reihe nach für $z = 1, 2, 3$ berechnet, so ergibt $z = 2$ stimmige Größen

Die Grenze CDE ist durch die Forderung gegeben, daß $\frac{1}{H^2}$ nicht zu klein, im angegebenen Beispiel nicht kleiner als $\frac{1}{23}$ sein darf, also

$$\frac{1}{H_{(kl)n}^2} = \left(\frac{1}{h^2 + i^2 + k^2 + \frac{3a^2 I^2}{4c^2}} \right) a^2 c^2 \cdot \frac{1}{23}$$

Die Grenze ODA ist wenig präzisiert. Sie gibt der Tatsache Ausdruck, daß Beugungsstellen mit zu großem θ wegen ungünstiger Abbildungsbedingungen wegfallen. Es ist

$$\frac{\theta}{2}_{\max} = 3,64 \text{ geschätzt.}$$

Nachdem durch diese Rechnungen $z = 2$ ermittelt wurde, versucht man, das zweite Molekül (es kommt wegen der geringen Elektronenzahl des H-Atoms nur das O-Atom in Frage) in das hexagonale Parallelepiped so einzusetzen, daß die Lucke bei (3031) im Indizesfeld bei der Berechnung mit Hilfe der angegebenen Formel für V herauskommt. Es ist das der Fall, wenn das zweite Atom die Koordinaten $\frac{a_1}{3}, \frac{a_2}{3}, \frac{c}{2}$ besitzt.

In Tabelle 3 ist die Rechnung durchgeführt und die Stimmigkeit der Annahme erwiesen

Tabelle 3

hkl	V		1. Ordnung				2. Ordnung			
	ber.	beob.	λ in \AA	$ \Sigma_n ^2$	$\frac{1}{r^2 H^2}$	V_1	λ in \AA	$ \Sigma_n ^2$	$\frac{1}{r^2 H^2}$	V_2
1121	2,91	3	0,986	0	3,3	—	0,493	4	13,2	2,91
2021	0,721	2	0,756	3	4,3	0,25	0,378	1	17,2	0,471
1231	4,11	4	0,445	3	7,3	4,11	—	—	—	—
3031	0	0	0,349	0	9,3	—	—	—	—	—
1342	0,704	2	0,459	1	14,2	0,704	—	—	—	—
2352	0,253	1	0,032	1	20,2	0,253	—	—	—	—
1452	0,234	1	0,093	4	22,2	0,234	—	—	—	—

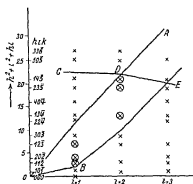


Fig. 457.

8. Braggsche Versuchsanordnung. Die Methode setzt voraus, daß größere und gut spiegelnde Kristallflächen vorhanden sind. Eine solche Kristallfläche wird bei K auf ein Goniometer gesetzt (Fig. 458), B ist eine verstellbare Spaltblende mit einem von 0,1–5 mm verstellbaren Spalt. An dem drehbaren Goniometerarm ist die Ionisationskammer befestigt, deren senkrechte Spaltblende mit Aluminiumfolie verschlossen ist. Im Innern des Blechzylinders befindet sich die zweite Elektrode, die durch Bernsteinisolierungen hindurch über den Arm M mit dem Quarz-

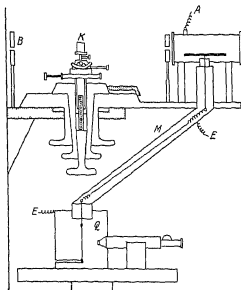


Fig. 458.

fadenelektrometer Q (mikroskopische Ablesung!) verbunden ist. Der Arm M ist mit der Ionisationskammer zusammen beweglich, was dadurch erreicht wird, daß der Drehpunkt bei Q genau unter dem Drehpunkt der Goniometerscheibe liegt. Die Ionisationskammer ist mit einem ionisierbaren, stark absorbierenden Gas (Methylenjodid) gefüllt, so daß Leitfähigkeit zwischen Kammer und Innenelektrode besteht, sobald ein Röntgenstrahl in die Kammer eindringt. Die Intensität der Röntgenstrahlung wird aus der Größe der Leitfähigkeit

entnommen. Die einfachste Schaltung ist die, daß der eine Pol einer Akkumulatorenbatterie von zirka 300 V Spannung zur Erreichung des Sättigungsstromes an das Blechgehäuse der Kammer gelegt wird, während die Innenelektrode mit dem Elektrometer verbunden ist. Der andere Pol der Akkumulatorenbatterie, die Metallkapsel des Elektrometers und zur Abhaltung von Störungen auch der Metallschutzmantel M sind gut geerdet. Sowie die Ionisierung des Gases durch den Röntgenstrahl beginnt, gehen Elektrizitätsmengen von der Kammerwand nach der Metallschneide über und laden das Elektrometer auf. Man mißt die Zeit bis zur Erreichung einer bestimmten Aufladung und gewinnt hierdurch einen Wert, der der Röntgenstrahlenintensität umgekehrt proportional ist.

Fig. 459 zeigt das Versuchsschema. Der Primärstrahl tritt von B nach C ein und wird von der Kristalloberfläche $K_1 K_1$ in die Ionisations-

Antikathodenmetall mit geeigneter charakteristischer Strahlung erhalten. Es kommen zumeist in Frage *Rh* und *Pd*, seltener *Mo*, da ihre Strahlungen genügend durchdringend sind, um die Glaswand der Röhren zu durchsetzen.

Tabelle 4

K_{β_1}	K_{β_2}	K_{α_1}	K_{α_2}
<i>Rh</i> 0,5342 (1)	0,5453 (4)	0,621 (10)	0,6164 (8)
<i>Pd</i> —	0,521 (4)	0,576 (10)	0,590 (8)
<i>Mo</i> 0,619 (1)	0,633 (4)	0,706 (10)	0,711 (8)

Die eingeklammerten Zahlen geben ein Maß der Intensität. Als Spannung wahlte man V in Kilovolt $= \frac{12,36}{\lambda \text{ (in } \text{\AA})}$, wobei man noch 20 oder 30 % zugibt, um die gewünschte Strahlung etwas intensiver zu machen.

9. Strukturdeutung mit Hilfe der Braggschen Methode. Vorbedingung für die Braggsche Methode ist ein größerer, gut ausgebildeter Kristall. Es dürfen deshalb die kristallographischen Daten als bekannt vorausgesetzt werden. Man sucht niedrig indizierte Kristallflächen als Spiegelfläche aus, so wird man im regulären System etwa (100), (110), (111) wählen.

Anmerkung. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist für die Intensität der Reflexion von großer Bedeutung. Am besten verhalten sich ebene spiegelnde Wachstumsflächen. Sind solche nicht in gewünschter Lage, so kann die Spiegelung auch an künstlich angeschliffenen und polierten Flächen geschehen. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß man genau die kristallographische Lage der gewünschten niedrig indizierten Fläche trifft. Ein kleiner Richtungsfehler setzt die Intensität sehr stark herunter.

Messen wir im obigen Beispiel an {100}, {110} und {111} die Reflexionen und bezeichnen die erste sichtbare als Reflexion erster Ordnung, so läßt sich die „Raumgruppe“ an Hand einer von P. Niggli¹⁾ ausgearbeiteten Tabelle aufsuchen. Sei etwa der tetardoedrische Symmetriecharakter goniometrisch bestimmt und verhalten sich die aus der ersten Ordnung nach der Formel $2d \sin \frac{\theta}{2} = r\lambda$ berechneten Röntgenperioden $d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)}$ wie $1 : \frac{1}{2} \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$, so ersieht man aus Tabelle 5, daß nur die Raumgruppe \mathfrak{T}_1 in Frage kommt. Die dritte Kolonne gibt den Absolutwert der Kantenlänge a im Verhältnis zu den Röntgenperioden d der entsprechenden Kanten.

¹⁾ P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1918, S. 492.

Besitzt das chemische Objekt die Formel AB , mit den bzw. Elektronenzahlen $A'B'$, und sei die im Elementarwürfel befindliche Moleküllzahl Z , so ergibt sich

$$\frac{Z \cdot (1A + 3B) \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{a^3} = \text{spez. Gew.}$$

Wir benutzen weiter das Niggliche Lehrbuch (S. 140) und finden, daß für die 4 A -Atome die Symmetriebedingung C_1 und für die 12 B -Atome die Symmetriebedingung C_1 gelten muß, d. h. die A -Atome liegen in tetraedrischer Verteilung auf den 4 dreizähligen Achsen und können darauf entsprechend verschoben werden, während für den Ort der B -Atome 3 Freiheitsgrade existieren.

Soweit ist die Untersuchung zwangsläufig. Jetzt muß durch Probieren aufgefunden werden, auf welcher Stelle der trigonalen Achse die A , und mit welchen 3 Koordinaten die B einzusetzen sind, damit auf Grund dieser Lagen die Intensitätsverhältnisse sämtlicher am Kristall beobachteter Reflexionen in genügender Weise durch den Strukturfaktor dargestellt werden (vgl. oben den Ansatz für V_2).

Bei der theoretischen Berechnung ergibt sich leicht eine andere Numerierung der Ordnungen, indem etwa eine Reflexion erster Ordnung auftritt, die infolge der besonderen Atomlagen die Intensität Null bekommt. Bei der praktischen Ausmessung wird man, wie das in Tabelle 4 angenommen ist, die theoretische zweite Ordnung als erste Ordnung numerieren.

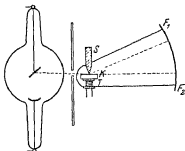


Fig. 461.

10. Photographische Spektrometeraufnahmen. Versuchsanordnung. Um die mühsame Vermessung an dem Braggischen Goniometer zu vermeiden, sind vielfach photographische Methoden im Gebrauch (de Broglie, Rutherford, Seemann, Polanyi [siehe II. Teil], Schiebold).

An Stelle der Ionisationskammer wird dabei entweder ein Film oder eine photographische Platte aufgesetzt, wodurch alle gewünschten Reflexionen zugleich gefaßt werden. Fig. 461 zeigt die Anordnung zur Anfertigung von Präzisionsspektrogrammen nach Seemann. Die Kristallplatte ist bereits in der Lage geschliffen, in der die Reflexionen geprüft werden sollen (siehe Fig. 461 bei K), und wird auf das durch eine Feder nach vorn gedrückte Tischchen T aufgelegt. Gegenüber dem Tischchen T befindet sich eine Schneide S . Infolge der geringen Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen wirkt die vor der Schneide S liegende Kristallstelle selbst wie eine schmale Spaltblende. In bestimmtem Abstand von der Schneide S ist der zylindrisch gekrummte Filmstreifen F_1F_2 aufgestellt. Die ganze Einrichtung ist auf einem Grundbrett befestigt und schwingt um die Schneide als Achse hin und her. Dadurch

trifft die von der Antikathode ausgehende Strahlung die Kristallplatte unter allen möglichen Winkeln $\frac{\theta}{2}$, von denen jedoch nur die der Bragg'schen Grundgleichung entsprechenden ein senkrechtes Spaltbild auf dem Film F_1F_2 entwerfen. (Da der Film zugleich mit dem Kristall und der Schneide bewegt wird, erscheinen im Photogramm nicht θ , sondern $\frac{\theta}{2}$.

Hat man relativ langwellige Strahlung, so muß die Kristallplatte bezüglich

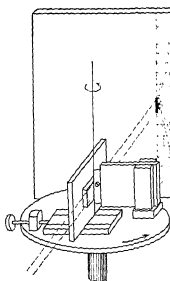


Fig. 462.

der Oberfläche ebenso sorgfältig ausgewählt oder vorbereitet werden, wie das in bezug auf die Bragg'sche Anordnung schon erwähnt wurde.) Die Genauigkeit der Einrichtung ist bei zirka 15 cm Halbmesser des Filmzylinders auf $1 \frac{0}{100}$ zu treiben.

Die gleiche Methode kann auch benutzt werden, um nicht so sehr höchste Präzision als vielmehr größere Vollständigkeit

der Reflexionen zu erreichen. In Fig. 462 ist eine Anordnung gegeben, die E. Schiebold ausbildete. Kristall und Schneide sind auf einem Zentrier- und Justiertisch angebracht. Die Platte ist so groß gewählt, daß sie außer den in der Drehebene des Goniometers liegenden Spektren auch die darüber und darunter auftreffenden fassen kann und ist ruhend und senkrecht zum Primärstrahl in verhältnismäßig geringer Entfernung von der Schneide aufgestellt. Um das Photogramm nicht zu verwirren, wird die Kristallplatte nur um einen kleinen Winkel hin und her geschwenkt.

11. Geometrische Erklärung der Drehspektrogramme auf ebener Platte. Zur Sichtung der Beugungsflecken entwerfen wir auf der photographischen Platte ein Polarkoordinatensystem, bei dem die Längenmessung (s -Werte) von dem Mittelpunkt des Primärfleckens aus, die Winkelangabe (Winkel α) in bezug auf die in der Plattenebene liegende Parallele zur Drehachse des Goniometers vorgenommen wird.

Für die Lage des Beugungsfleckens (in Polarkoordinaten ausgedrückt) kommt in erster Linie der Neigungswinkel der Fläche zur Drehungsachse (ϱ = Winkel des Lotes der Kristallfläche zur Drehachse), außerdem der Abstand des Kristalls von der Platte = p und $\frac{\theta}{2}$ in der üblichen Bedeutung. Dann ist

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\cos \varrho}{\cos \alpha}$$

und

$$z = \frac{2p\sqrt{A-1}}{2-A},$$

wenn

$$A = \left(\frac{\cos \alpha}{\cos \varrho} \right)^2 \quad \text{gesetzt wird.}$$

Die zweite Gleichung enthält zwei Unbekannte z und α , und solange wir nicht eine zweite Bedingung einführen, erhalten wir für $z = f(\alpha)$ eine Kurve vierten Grades, die bei kleinem ϱ in geschlossener Lemniskatenform aufgezeichnet ist, während bei großem ϱ nur die nahezu geradlinigen Kurvenstümpfe mit radialem Verlauf auf der Platte erscheinen (vgl. die punktierten Hilfslinien auf der photographischen Platte in Fig. 462). ϱ bleibt ungeändert, für Spiegelungen höherer Ordnung, die deshalb auf der betreffenden ϱ -Kurve hintereinander folgen müssen. Ist ϱ genügend groß, dann läßt sich der nahe geradlinige Radialstreifen selbst wie ein Photogramm des Apparates (Fig. 461) für die entsprechende Kristallfläche behandeln. Die ϱ -Kurven würden der Spiegelung gewöhnlichen Lichtes entsprechen. Analog verhält sich die Spiegelung des kontinuierlichen Bremsstrahlspektrums. Für „monochromatisches“ Röntgenlicht gilt

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = r\lambda \quad \text{und} \quad z = p \operatorname{tg} \theta,$$

wodurch nun auch α einen bestimmten Wert erhält. Statt der ϱ -Kurven zeigt die photographische Platte jetzt einzelne Spaltbilder.

Läßt man die Drehung des Kristalls um eine beliebige Achse erfolgen, so ist die Deutung des Photogramms schwierig, außerdem erhält man wenige Reflexionen. Man wählt deshalb als Drehachse eine wichtige Kristallkante, die ja strukturell eine Netzgerade mit dichter Atombesetzung vorstellt. Eine Kante senkrecht zu einer Symmetrieebene wird bevorzugt, der Drehwinkel sehr eingeschränkt und so das Beugungsphotogramm übersichtlich gemacht. Zu den Lemniskaten- und radialen Reihen ergeben sich jetzt nahezu horizontale und nahezu vertikale Anordnungen, deren mäßig starke Krümmungen zur horizontalen x - und vertikalen y -Achse vom Auge leicht so korrigiert werden,

daß das Photogramm in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aufzufassen ist. Auf der horizontalen Achse sind dann in zu ermittelnder Einheit die h -Werte, auf der senkrechten ebenso die k -Werte für einen Beugungsflecken direkt ablesbar (vgl. die punktiert eingezeichneten, nahezu horizontalen und nahezu vertikalen Kurven auf der photographischen Platte in Fig. 462. Der Drehungswinkel wird dabei so klein bemessen, daß für die in der Kristallplatte liegende l -Richtung außer Null kein Index zu nennen ist).

Anmerkung. Wie die Ablesung in einem angenäherten Koordinatensystems möglich wird, soll am Beispiel eines regulären Kristalls in näherungsweise Überslagrechnung angegeben werden. Die undurchsichtigeren Überlegungen für kompliziertere Kristallsysteme und Kristalllagen beruhen auf einfacher geometrischer Erweiterung des regulären Falles.

Der Kristall ist regulär mit der Gitterkonstante a , die belichtende Wellenlänge λ , die Richtung der k -Achse gleich der der Drehungsachse des Goniometers. l sei bei geringer Schwenkung der Kristallplatte stets Null. Nun ist

$$\cos \varrho = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (\text{reine Kristallgeometrie});$$

$$\sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{\vartheta}{2a} \sqrt{h^2 + k^2} \quad (\text{Braggsche Grundgleichung mit geometrischer Ersetzung des } d \text{ durch Indizes});$$

und nach der allgemeinen Abbildungsgeometrie

$$\cos \alpha = \frac{\cos \varrho}{\cos \frac{\vartheta}{2}} = \frac{\cos \varrho}{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}} = \frac{k}{\sqrt{(h^2 + k^2) \left(1 - \frac{r^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2)\right)}}$$

Zur Ablesung geeignet sind die Photogrammente, wo die Reflexion einer Fläche in verschiedenen Ordnungen auf einem geradlinigen Lemniskatenstumpf hintereinander liegen. Es sind die Gebiete, für die

$$\left(1 - \frac{r^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2)\right) \quad \text{genügend nahe } = 1,$$

$$\text{also } \cos \alpha \text{ und damit auch } \cos \varrho \text{ nahe } = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}}$$

und $\cos \frac{\vartheta}{2} \text{ nahe } = l$ wird.

Der Zentralabstand (z) eines Beugungsfleckens

$$z = p \operatorname{tg} \vartheta = p \frac{2 \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2}}{\cos^2 \frac{\vartheta}{2} - \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \quad \text{wird,}$$

wenn man für $\cos \frac{\vartheta}{2}$ den obigen Näherungswert einsetzt

$$z = p \frac{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}{1 - \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} = \frac{\frac{r \lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2}}{1 - \frac{r^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2)}$$

und da

$$1 - \frac{r^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) \text{ nahe } = 1 \text{ sein soll,}$$

$$z = p \frac{r \lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2}.$$

Nun ist $y = x \cdot \cos \alpha =$ in der Näherung $\frac{p r^2}{a} k$

und $x = \sqrt{a^2 - y^2} = \frac{p r^2}{a} h$

Die absoluten Werte für die drei Achsen a, b, c werden mittels genauer Durchrechnung erhalten, nachdem die allgemeine Orientierung geschehen ist. Durch das Fehlen bestimmter Reflexionen werden ähnlich Schlußfolgerungen gezogen, wie das bei der Strukturdeutung mit Hilfe der Bragg'schen Methode dargelegt ist.

II. Kleinkörnige Kristallpulver und andere kleinkristalline Aggregate.

1. Konstruktion der Röntgenröhren für Debye-Scherrer-Photogramme. Gegenüber den unter I. angegebenen Versuchen verlangen die Versuche unter II. eine relativ langwellige sehr intensive charakteristische Strahlung. Da für hier geeignete Strahlungen die Glaswand der Röhre bereits unerwünscht starke Absorption ergibt, wird die Austrittsoffnung für Röntgenstrahlen meist mit sehr dünner Aluminiumfolie verschlossen. Es wird damit unmöglich, die Röhre von der Pumpe wegzunehmen, und es ergeben sich dadurch Röhrenkonstruktionen, denen leichte Austauschbarkeit des Fensters und des Antikathodenmetalls sowie ausgiebige Kühleinrichtungen für Kathode, Antikathode und Rohrenmantel gemeinsam sind. Fig. 463 zeigt einen Typ [in der von A. Hadding mitgeteilten Form¹⁾], der in den Röntgenlaboratorien (vor allem technischer Betriebe) mit Vorliebe gebraucht wird.

Die Röhre besteht aus dem (von der Berliner Porzellanmanufaktur zu beziehenden) Porzellanstück bei P und dem wassergekühlten Metallteil bei M , in den bei S der wassergekühlte Körper der Antikathode durch Metallschliff eingesetzt ist. Das mit Picein gedichtete Aluminiumfenster bei F befindet sich unmittelbar an der Antikathode, so daß die Intensitätsverhältnisse für die Aufnahme besonders günstig gestaltet werden können. Zur Regulierung von Spannung und Intensität sucht man einen konstanten Gasdruck in der Röhre aufrecht zu erhalten. Die Röhre

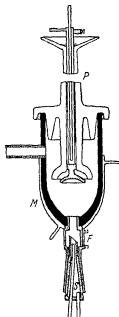


Fig. 463

¹⁾ Zeitschr. f. Physik 3, 360 (1920).

gibt, neu in Betrieb genommen, längere Zeit Gas ab, wodurch sich das Vakuum dauernd in unerwünschter Weise verschlechtert. Sind die Metallteile einmal entgast, so verbessert sich das Vakuum während des Betriebs, wodurch die Röhre an Leitfähigkeit verliert. Man hat deshalb Regeneriervorrichtungen angebracht, unter denen bei kräftig wirkender Pumpe eine zu langem Faden ausgezogene Glasröhre mit abgebrochener Spitze am geeignetsten erscheint. Man kann auch in die Kathode, ähnlich wie bei der Coolidge-Röhre, einen Gluhdraht zur Elektronenemission einführen und dann den Betrieb wie beim Coolidge-Typ leiten. Der Nachteil dieser Einrichtung ist die unregelmäßige und oft sehr kurze Lebensdauer des Gluhdrahtes wegen der in der Röhre schwer zu vermeidenden Gasreste.

2. Versuchsanordnung von Debye und Scherrer¹⁾. Zur Untersuchung gelangen Kristallpulver von hinreichend geringer Korngröße, damit die Auswahl für passende Kornorientierung groß wird.

Am einfachsten ist es, das kristalline Aggregat zur dünnen Folie geprüßt auf die Rohrenblende der Laueapparatur aufzusetzen und wie dort eine photographische Platte dahinter aufzustellen. Die einzelnen spiegelnden Netzebenensätze mit ihren charakteristischen d entwerfen dann Beugungsstrahlenkegel gemäß

$$2 d_{(hkl)} \sin \frac{\vartheta}{2} = r \lambda$$

mit Öffnungswinkeln $= 2\vartheta$, deren Schnittspuren auf der photographischen Platte als konzentrische Kreise erscheinen. Da die einzelnen Beugungsstrahlen mit wachsendem ϑ vom Kristallpulver bis zum Auftreffen auf der Platte wachsende Strecken zu durchlaufen haben, ist die Anordnung nur zur Untersuchung primärstrahl-naher Beugungsstrahlen geeignet.

Debye und Scherrer formten deshalb das zu untersuchende kristalline Pulver zu einem Stäbchen und legten einen Film zylinderförmig um das Stäbchen als Achse, während der Primärstrahl senkrecht zum Stäbchen auftraf. So konnten sämtliche Beugungsstrahlenkegel ihre Spuren auf den Film aufzeichnen (siehe Fig. 464a). Zur Auswertung kommt es auf die Form dieser Kurven nicht an, man mißt demnach die außer der Intensität wichtigen $\sin \vartheta$ eines Beugungsstreifens, indem man den Film eben ausbreitet und in der Horizontallinie (siehe Fig. 464b) Bogen als Längen abliest. Gegenüber der Durchleuchtung von Folien hat die Debyesche Anordnung außerdem den Vorteil, daß die weiche

¹⁾ Später unabhängig davon von A. W. Hull ausgebildet

und deshalb absorbierbare Strahlung das Kristallpräparat nicht zu durchsetzen braucht, sondern an Oberflächenteilen gespiegelt werden kann. Zur Erreichung besonders scharf auszumessender Beugungsstreifen kann man das sehr feine Kristallpulver auf dünne Fasern, eventuell auf ein

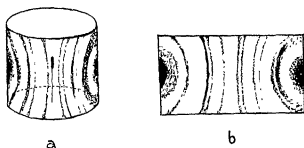


Fig. 464.

Haar aufstreichen. Die Einengung durch die Röhrenblende, die zur Erreichung eines in der Richtung genau definierten Primärstrahls erforderlich ist, ergibt Intensitätsverluste, die die Versuchsdauer verlängern.

Diesen Fehler vermeidet eine von H. Bohlin¹⁾ angegebene Methode, bei der ein ausgedehnter Strahlenfächer (F Fig. 465) zur Erzeugung einer Beugungsbänder bei B verwendet wird. S ist der Spalt, bei P ist das Kristallpulver auf die Wand der zylindrischen Kammer aufgestrichen. Der zwischen Primärstrahl und Beugungsstrahl gebildete Winkel ($2R - \theta$) ist für verschieden gerichtete Primärstrahlen der gleiche, da er stets als Peripheriewinkel über dem Bogen SB stehen muß.

3. Auswertung der Debye-Scherrer-Photogramme. Auf dem Film erscheinen meistens die Spiegelungen mehrerer Wellenlängen, für deren

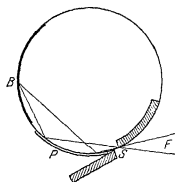


Fig. 465

zugeordnete Scharen sich die $\sin \frac{\theta}{2}$ wie die Wellenlängen verhalten.

Man kann also mit Hilfe des Rechenschiebers leicht aufsuchen, ob ein Streifen als λ_1 -Spiegelung aufgefaßt, einem λ_2 -Streifen zugeordnet ist oder als λ_2 -Spiegelung aufgefaßt, seinen zugehörigen λ_1 -Streifen hat.

Nachdem die Aussortierung geschehen und die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ für jeden auf dem

¹⁾ Ann. d. Physik IV, 61, 421 (1920).

Film sichtbaren Beugungsstreifen einer Wellenlänge hingeschrieben sind, müssen zunächst $(h_1 h_2 h_3)$ -Werte¹⁾ zugeordnet werden. Dazu verhilft die quadratische Form

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 + 2k_{12} h_1 h_2 + 2k_{23} h_2 h_3 + 2k_{31} h_3 h_1.$$

Da $(h_1 h_2 h_3)$ ganzzahlig sein müssen, kann man die sechs Koeffizienten aufsuchen. Es sind dafür zwei Methoden ausgearbeitet von C. Runge und von A. Johnsen und O. Toeplitz²⁾.

Für die niedrigst-symmetrischen Systeme ist bis jetzt noch keine Strukturdeutung nach diesem Schema gegeben worden. Für höher symmetrische Systeme reduziert sich die Zahl der Koeffizienten. $\sin \frac{\theta}{2}$ ist für

$$\text{monoklin:} \quad k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 + 2k_{31} h_3 h_1;$$

$$\text{hexagonal:} \quad k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + k_{33} h_3^2;$$

$$\text{rhomboedrisch:} \quad k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + 2k_{12} (h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_1);$$

$$\text{rhombisch:} \quad k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2;$$

$$\text{quadratisch:} \quad k_{11} (h_1^2 + h_2^2) + k_{33} h_3^2,$$

$$\text{regulär:} \quad k_{11} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2).$$

$$\text{monoklin.} \quad k_{12} = k_{23} = 0;$$

$$\text{hexagonal:} \quad k_{11} = k_{22}; \quad k_{23} = k_{31} = 0; \quad k_{12} = \frac{k_{11}}{2};$$

$$\text{rhomboedrisch:} \quad k_{11} = k_{22} = k_{33}; \quad k_{12} = k_{23} = k_{31};$$

$$\text{rhombisch:} \quad k_{12} = k_{23} = k_{31} = 0;$$

$$\text{quadratisch:} \quad k_{11} = k_{22}; \quad k_{12} = k_{23} = k_{31} = 0;$$

$$\text{regulär:} \quad k_{11} = k_{22} = k_{33}, \quad k_{12} = k_{23} = k_{31} = 0.$$

Man kann dann weniger exakt oft durch Probieren zum Ziel kommen. Ein reguläres Gitter liegt vor, wenn relativ wenige starke Streifen im Film zu sehen sind, die sich außerdem wie ganze Zahlen verhalten. Je geringer die Symmetrie wird, desto zahlreicher sind die Streifensysteme des Films. Die sechs Bestimmungsstücke eines Gitters a, b, c , Winkel (b, c) , Winkel (c, a) und Winkel (a, b) lassen sich nach folgender Rechenvorschrift darstellen. Es sei:

$$k = k_{11} k_{22} k_{33} - k_{11} k_{23}^2 - k_{22} k_{31}^2 - k_{33} k_{12}^2 + 2k_{23} k_{31} k_{12};$$

¹⁾ Andere Schreibung für (hkl) .

²⁾ Physik Zeitschr 19, 46 (1918)

dann ist:

$$\begin{aligned} \lambda^2 &= \frac{k_{22} k_{33} - k_{23}^2}{k} \\ \frac{bc}{\lambda^2} \cos(b, c) &= \frac{k_{21} k_{31}}{k} - \frac{k_{12} k_{11}}{k} \\ b^2 &= \frac{k_{33} k_{11} - k_{31}^2}{k} \\ \frac{ca}{\lambda^2} \cos(c, a) &= \frac{k_{23} k_{12}}{k} - \frac{k_{11} k_{22}}{k} \\ c^2 &= \frac{k_{11} k_{22} - k_{12}^2}{k} \\ \frac{ab}{\lambda^2} \cos(a, b) &= \frac{k_{13} k_{21}}{k} - \frac{k_{12} k_{31}}{k} \end{aligned}$$

Die Formeln vereinfachen sich, wenn die in der Aufzählung (S. 626) angegebene Gleichheit einzelner Koeffizienten für höher symmetrische Systeme berücksichtigt wird.

Die Strukturbestimmung wird vollständig, wenn die bei der Deutung der Bragg'schen Versuchsergebnisse angegebene Berechnung der Beugungsintensitäten gelingt. Ein Unterschied gegenüber der dortigen Formel ergibt sich durch $(1 + \cos^2 \theta)$, das die ungünstigen Reflexionsbedingungen für Beugungsstrahlen senkrecht zum Primärstrahl berücksichtigt und den Faktor $Z = \text{Zahl der Kristallflächen, die eine Flächenform } \{hkl\} \text{ in der betreffenden Röntgensymmetrieklasse aufweist.}$

$$V_i = Z \cdot I_0 (1 + \cos^2 \theta) \frac{1}{r^2 \bar{H}_{(hkl)}} \left| \sum_n A_n e^{2\pi i \tau_n (a_n h + b_n l + c_n k)} \right|^2.$$

Zu beachten ist, daß zwei Reflexionen nahezu an eine Stelle des Films treffen können, eventuell sogar treffen müssen. Das letztere ist der Fall, etwa in der dyakisdodekaedrischen Klasse, wo die Form $\{120\}$ genau auf $\{210\}$ fällt und wo trotzdem jede der beiden Beugungen ihren eigenen Ansatz zur Intensitätsberechnung verlangt.

Die Zahl der im Debye-Scherrer-Experiment für gegebene Gitterkonstante und gegebenes λ überhaupt erhaltbaren Reflexionen ist begrenzt und in der Regel klein. Wird die Deutung durch Vielstreifigkeit des Bildes erschwert, so wird man die Antikathode auswechseln, um eine langwelligere Selektivstrahlung zu erhalten. Werden feinere Gitterdetails wegen Streifenarmut des Films nicht erreicht, so wird man entsprechend kurzwelligere Strahlung wählen.

Da die Schätzung der Streifenintensität auf dem nicht immer gleichmäßigen Untergrunde sehr schwierig ist, liefert die Photometrierung

leistet an dem Schnittpunkt der Kleinkreise K mit dem Kleinkreis $R_1R_2R_3$. Es sind vier ausgewählte Positionen, bei denen die Bedingung erfüllt ist, und es entstehen dementsprechend vier zugeordnete Beugungsflecken etwa auf einer senkrecht zum Primärstrahl aufgestellten photographischen Platte. Statt vier können zwei Punkte auftreten, z. B. in der Horizontalebene bei M , oder selten in der Vertikalebene bei S . Es ist auch der Fall denkbar, daß eine relativ starke Netzebene überhaupt nicht zur Abbildung gelangt. Fig. 466 trägt außerdem noch dem Umstand Rechnung, daß die Ordnung nach AA' nicht vollständig, sondern innerhalb eines gewissen Schwankungsbereichs vollzogen ist. Statt der idealen Kreise K entstehen dann Zonengürtel als geometrische Örter der Lote der Kristallflächen und die Reflexionskreise R durchschneiden diese Zonen in kleinen Kreisbögen, die sich in analoger Weise auf der photographischen Platte abbilden. Eventuell im Photogramm (Fig. 466) ausgebliebene Reflexionen können erzielt werden, indem man AA' zum Primärstrahl neigt. Die im vorigen Fall bei SS' eben zur Reflexion gelangten Netzebenenlagen liefern z. B. in Fig. 467 zwei in voller Breite entwickelte Beugungen bei der Lage des Lotes in B_1 und dem symmetrisch gelegenen B_2 .

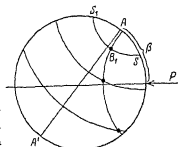


Fig. 467.

Zu beachten ist, daß in Fig. 466 wegen der zentrosymmetrischen Eigenschaften des Beugungseffekts für jeden Kristall einer beliebigen Kristallklasse eine Symmetrieebene senkrecht zu AA' den Vorgang beherrschen muß. Bei einer Neigung von AA' zu P ist diese Symmetrie natürlich nicht mehr vorhanden.

Die Photogramme werden besonders leicht deutbar, wenn statt der photographischen Platte parallel zu AA' (Fig. 466) ein Filmzylinder wie in der Debye-Scherrer-Anordnung zur Aufzeichnung der Beugungsflecken benutzt wird. Die im Gesamtverlauf nahezu horizontalen Fleckenreihen in den Schieboldschen Drehaufnahmen verlaufen jetzt in der Anordnung (Fig. 466) genau horizontal zur Mittellinie des Filmstreifens. Beträgt die Gitterperiode in der Richtung AA' a und wird ein Index h auf die Gitterlinie a gezogen, so bilden diejenigen Beugungsstrahlen den Winkel ω mit der Horizontalebene, für die

$$\sin \omega = \frac{h r \lambda}{a} \quad (\text{Schichtlinienbeziehung}).$$

In der Lagenkugel werden sich die Schichtlinien demnach in den Höhen

$$\frac{r^2 \lambda^2}{a^2} \quad (0, 1, 2, 3 \dots)$$

vorfinden, der Index k ist leicht ablesbar und auch a ist ohne weiteres zu berechnen. (Auf dem Film erscheint statt $\sin \omega$ der Wert $p \operatorname{tg} \omega$. Die Höhenproportionalität mit k ist also auf dem Film nicht vorhanden, kann aber durch leichte Umrechnung zur Evidenz gebracht werden.) Bei der Anordnung (Fig. 467) verlaufen die Schichtlinien nicht mehr horizontal, sondern erhalten eine mehr oder weniger starke Krümmung gemäß der Gleichung

$$\sin \omega = \frac{h^2 r^2 \lambda^2}{a^2} - \cos \beta,$$

wenn β den Neigungswinkel der AA' -Richtung zum Primärstrahl P vorstellt.

Die Deutung der so entstehenden Photogramme ist auf Grund der angegebenen geometrischen Beziehungen besonders einfach, und Polanyi hat deshalb die Methode auch dann angewendet, wo keine entsprechende Kristallitordnung von vornherein gegeben war, indem er makroskopische Kristallsplitter um eine bevorzugte Kante rotieren ließ.

Die in der AA' -Richtung besonders leicht festzustellende Gitterperiode konnte so auch für zwei weitere nicht komplanare Kanten gefunden werden, indem man drei solche Kanten nacheinander als Rotationsachsen wählte. Damit ein elementares Parallelepiped allerdings mit drei willkürlichen Kantenrichtungen ohne weiteres bestimmt.

Für die Drehkristallanordnung bieten sich noch zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, nachdem neuerdings auch eine Reihe von organischen Gebilden (Seidenfasern, Jutefasern, Haare und Sehnen) eine im obigen Sinne zu verstehende Faserstruktur aufwiesen.

Außer der oben geschilderten sind noch andere Kristallitanordnungen möglich, die unter entsprechender Abänderung der oben gegebenen Rechenvorschriften von Fall zu Fall gedeutet werden können.

Das Ausbleiben eines Röntgeneffekts beim Debye-Scherrer-Versuch ist ein Kennzeichen für echte Kolloidnatur: organische Gallerten, frisches Kieselsäuregel, frisch bereitete Gläser zeigen dieses Verhalten, während gealtertes Kieselsäuregel, gealtertes Glas, Bernstein u. a. die Herausbildung submikroskopischer Kriställchen durch beginnendes Hervortreten von Beugungsstreifen verraten.

Bei genügend langer Belichtung zeigen auch isotrope Substanzen (Wasser, Benzol) verschwommene, breite Beugungsstreifen ohne wechselndes Detail, die von den anderen auf Kristalle zu beziehenden Reflexionen schon beim bloßen Ansehen zu unterscheiden sind und deren Erklärung bis jetzt nicht übereinstimmend gegeben wird.

Einundzwanzigstes Kapitel

Messungen auf dem Gebiete der Radioaktivität¹⁾

I. Meßtechnisches

Meßmethoden. Die bequemste und genaueste Methode zur Intensitätsmessung radioaktiver Strahlen ist die Ionisationsmethode. Die photographische Methode, bei welcher aus der photographischen Schwärzung auf die Strahlenintensität geschlossen wird, ist nur mit gewissen Vorsichtsmaßregeln anzuwenden und bietet nur in einzelnen, selten vorkommenden Fällen Vorteile²⁾. Die Szintillationsmethode, bei welcher die auf einer bestimmten Fläche eines Zinksulfidschirmes unter dem Einfluß der α -Strahlen pro Sekunde auftretenden Lichtblitze gezählt werden, ist auf diese Strahlenart beschränkt; sie dürfte ebenso wie die elektrische Zahlmethode³⁾ bei physikochemischen Untersuchungen kaum zur Anwendung gelangen.

Das Blattelektrometer. Bei der Ionisationsmethode wird der durch die Strahlen in einem bestimmten Raum unterhaltene Ionisationsstrom gemessen; dabei ist als Spannungsanzeiger in allen hier in Betracht kommenden Fällen das einfache Blattelektrometer ausreichend. Das häufig anzutreffende Vorurteil gegen das Blattelektrometer als exaktes Meßinstrument ist vollkommen unberechtigt; es hat vor komplizierteren Instrumenten den großen Vorteil, daß etwa eintretende Mängel leicht zu erkennen und zu beseitigen sind. Nur wo Wert gelegt wird auf besonders hohe Empfindlichkeit, Regulierbarkeit usw., wird man zu den

¹⁾ Literatur. Grundlegende Gesamtdarstellungen sind: E. Rutherford, *Radioactive Substances and their Radiations*, Cambridge 1913; deutsch von E. Marx, Leipzig 1913; St. Meyer und E. v. Schweidler, *Radioaktivität*, Leipzig 1916. Letzteres Werk enthält vollständige Literaturnachweise bis 1915. Die spätere Literatur bis 1922 ist zusammengestellt in G. v. Hevesy und F. Paneth's „Lehrbuch der Radioaktivität“, Leipzig 1923, wo auch die chemische und physikochemische Seite des Gebietes eingehendere Berücksichtigung findet. Speziell die Radiochemie behandeln: F. Soddy, *Chemie der Radioelemente*, Leipzig 1. Teil 1912, 2. Teil 1914 (die zweite stark veränderte Auflage des 1. Teiles, London 1915, liegt erst englisch vor); A. S. Russell, *An Introduction to the Chemistry of Radioactive Substances*, London 1922; F. Henrich, *Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe*, Berlin 1918. Für die radioaktive Meßtechnik kommt besonders in Betracht: H. Geiger und W. Makower, *Meßmethoden auf dem Gebiet der Radioaktivität*, Braunschweig 1920, auch das 169. Kapitel von Kohlrusch, *Lehrbuch der praktischen Physik*, Leipzig 1923.

²⁾ W. Bothe, *Zeitschr. f. Phys.* 8, 243 (1922); 13, 106 (1923); dort weitere Lit.

³⁾ H. Geiger, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 15, 534 (1913).

Fadenelektrometern greifen¹⁾. Auch die von Wilson²⁾ angegebene Modifikation des Goldblatteinstrumentes läßt hohe Empfindlichkeiten erreichen. Über das Quadrantelektrometer vgl. Kap. 15. Es ist aber zu betonen, daß eine Erhöhung der Empfindlichkeit des Instrumentes meist keineswegs eine Vergrößerung der Meßgenauigkeit bedeutet.

Das Meßverfahren ist etwas verschieden für α -, β - und γ -Strahlen. Ein leicht herzustellendes Instrument, welches für alle drei Strahlenarten benutzt werden kann, zeigt Fig. 468; kommen nur α - oder nur

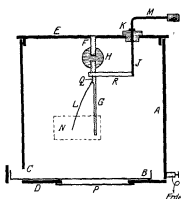


Fig. 468.

β -Strahlenmessungen in Frage, so läßt sich das Instrument noch weiter sinn gemäß vereinfachen (s. w. u.)³⁾. Das kubische oder zylindrische Gehäuse A von etwa 10 cm Seitenlänge besteht aus etwa 3 mm dickem Bleiblech und ist zweckmäßig mit 1 mm dickem Aluminiumblech ausgelegt, um die natürliche Aktivität des Bleis unschädlich zu machen; nur wenn keine γ -Strahlenmessungen mit dem Instrument ausgeführt werden sollen, kann das ganze Gehäuse aus leichterem Material, z. B. starkem Weißblech oder Messing hergestellt werden. Eine Blechschale B mit flachen Rändern kann durch den seitlichen Schlitz C eingeschoben werden. Aus dem Boden D des Gehäuses ist ein rundes oder

quadratisches Loch ausgebrochen, welches durch eine aufgekittete Aluminiumfolie P von 0,1 mm Dicke verschlossen ist. Der abnehmbare Deckel E trägt innen in der Mitte einen kurzen Stift F aus 4 mm starkem Messingdraht, aus welchem auch der Blatthalter G hergestellt ist; F und G sind isolierend verbunden durch die Schwefelkugel H; L ist das Blättchen. Die Aufladevorrichtung J besteht aus einem Winkel aus starkem Draht, welcher in dem Ebonitstopfen K drehbar ist; der obere (horizontale) Arm M trägt einen kleinen isolierenden Griff aus Ebonit, der untere (vertikale) am Ende einen Streifen dünnen Kupfer- oder Messing-

¹⁾ Siehe z. B. Kataloge von Gunther u. Tegetmeyer (Braunschweig), Edelmann u. Sohn (München), Spindler u. Hoyer (Göttingen).

²⁾ Zeitschr. f. Instrum. 1903, 314.

³⁾ Für manche Zwecke ist auch das Blattelektrometer von Günther u. Tegetmeyer (Braunschweig) in Verbindung mit einer passenden Ionisierungskammer ausreichend; es hat den Vorzug, bequem transportabel zu sein.

blechs *R*. Die Vorder- und Rückwand des Gehäuses haben rechteckige Ausschnitte *N*, welche durch aufge kittete Fenster aus starkem Glase verschlossen sind. Durch das hintere Fenster wird das Blättchen beleuchtet, am besten mittels eines Spiegels mit Tageslicht; künstliches Licht muß durch Vorhängen von Seidenpapier oder dgl. diffus gemacht werden, da sonst störende Beugungserscheinungen auftreten. Ferner muß eine Erwärmung des Instrumentes durch die Lampe vermieden werden. Durch das vordere Fenster wird die Stellung des Blättchens abgelesen.

Der Blatthalter *G* ist auf eine Länge von etwa 35 mm auf die Hälfte des Querschnittes eben abgefeilt und die Fläche gut poliert, um ein Anhaften des Blättchens zu verhüten. Darüber ist nochmals eine kleine Stufe *Q* angefeilt, auf welcher das Blättchen befestigt wird.

Der Isolator *H* wird am einfachsten aus geschmolzenem Schwefel hergestellt, wobei der Schwefel nicht stärker erhitzt werden darf, als gerade zum Schmelzen nötig; die Farbe muß hell goldgelb sein, sobald sie dunkler wird, verliert der erstarrte Schwefel an Isolationsvermögen. Man taucht die aufgerauhten Enden von *F* und *G* einige Male einige Millimeter tief in den geschmolzenen Schwefel, bis sie mit einer 2–3 mm dicken Schicht bedeckt sind, legt sie hierauf aneinander, wie Fig. 468a zeigt, und verbindet sie durch rasches Auftupfen von flüssigem Schwefel. Schließlich gibt man dem Ganzen durch tropfenweises Aufbringen von Schwefel eine gleichmäßige Form; Bildung von Hohlräumen ist zu vermeiden. Seine volle Isolationsfähigkeit erreicht der Schwefel erst mehrere Stunden nach dem Erkalten; die Oberfläche wird dann noch durch Abkratzen mit dem Messer gereinigt. Vor direktem Sonnenlicht ist der Isolator zu schützen.

Bernstein ist als Isoliermaterial ungefähr dem Schwefel gleichwertig, aber schwerer zu bearbeiten.

Das Blättchen *L*, 3–4 cm lang, 2–4 mm breit, kann für die meisten Zwecke aus unechtem Blattgold bestehen; man schneidet es zwischen zwei Stücken glatten Papiers, am besten eignet sich das mit Talkum eingeriebene Papier, aus welchem die Büchelchen bestehen, in denen das Blattgold kauflich ist. Am unteren Ende des Blättchens befestigt man mit einer winzigen Spur Syndetikon ein wenige Millimeter langes, 0,02–0,04 mm dickes Platindrähtchen; dieses erleichtert einerseits die Ablesung und setzt andererseits die Empfindlichkeit des Systems auf ein bequemes Maß herab. Quarz- oder Glasfäden sind nicht zu empfehlen, da sie wegen ihres Isolationsvermögens leicht Unregelmäßigkeiten im Gang des Blättchens verursachen. Das Anbringen des Ablesedrähtchens geschieht am sichersten, wenn man das Blättchen auf glattem, weißem Papier ausbreitet, das Drähtchen mit dem äußersten Ende in den Klebstoff

taucht und vorsichtig und sicher auf das eine Ende des Blättchens legt. Hierauf reibt man den Blatthalter bei Q mit einer dünnen Schicht Klebstoff (nicht Schellack) ein und nimmt durch leichtes Aufdrucken das andere Ende des Blättchens damit auf; dabei ist sehr darauf zu achten, daß Blättchen und Halter genau parallel und nicht gegeneinander verdreht sind. Ist das Blättchen frisch eingesetzt, so überzeugt man sich vor allem, ob es gleichmäßig durch das Gesichtsfeld des Ablesemikroskops läuft; kleine Sprünge im Gang des Blättchens, wie sie bei unechtem Blattgold häufig vorkommen, schaden im allgemeinen nicht, wenn sie immer an der gleichen Stelle und nicht gerade an den Enden des Ablesebereiches auftreten.

Noch häufiger und unangenehmer machen sich solche Sprünge bemerkbar bei Aluminiumblättchen; solche sind außerdem an sich so unempfindlich, daß die Anbringung eines Ablesedrähtchens nicht ratsam ist; abgelesen wird daher die eine Kante des Blättchens. Aluminiumfolie von 1μ Dicke läßt sich ohne weiteres mit der Schere schneiden.

Die meiste Geschicklichkeit erfordert das Einsetzen eines echten Goldblattes. Man nimmt das Blattgold zwischen zwei Blättchen getalkten Papiers aus dem Büchelchen heraus, legt es mit dem Papier auf eine Unterlage von dickem Fließpapier und schneidet mit dem Rasiermesser in einem Zuge¹⁾. Das Anbringen des Ablesedrähtchens sowie das Ankleben an den Halter erfolgt wie beim unechten Blatt, erfordert aber einige Geduld und Vermeiden von Luftbewegungen, wie sie schon durch unvorsichtiges Atmen entstehen können. Die Mühe belohnt sich durch außerordentliche Konstanz des Instrumentes.

Auch abgeätzte Wollastondrähte von 2μ Dicke können an Stelle des Blättchens gut benutzt werden und zeichnen sich durch sehr gleichmäßigen Gang aus.

Das Ablesemikroskop. Zum Ablesen dient ein Mikroskop von entsprechend großer Objektweite, großem Gesichtsfeld und etwa zehnfacher Vergrößerung; die Hauptvergrößerung liegt im Okular. Man nimmt z. B. ein Objektiv von 7 cm und ein Okular von 1,5 cm Brennweite. Auf Lichtstärke kommt es nicht an, man kann daher zur Erreichung einer gleichmäßigen Bildscharfe das Objektiv stark abblenden (etwa auf 5 mm). In der Brennebene ist die Okularskala angebracht, welche zweckmäßig 100 Skalenteile im Gesichtsfelde hat²⁾.

¹⁾ Über andere Verfahren vgl. E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Braunschweig 1924

²⁾ Derartige Mikroskope sind im Handel schwer erhältlich; auf Bestellung werden sie angefertigt von Schmidt u. Haensch, Berlin, sowie von A. Jackenkroll, Berlin SO. 33.

Allgemeines über elektroskopische Messungen. Das äußere Gehäuse des Elektrometers ist stets an Erde zu legen (Wasser-, Gasleitung). Das Blattsystem wird auf 300–400 Volt aufgeladen. Als „Spannungsquelle“ dient am einfachsten ein Stück roten Gummischlauchs, welches an Wolle, am Kopfhair oder dgl. gerieben wird; versagt es (wie z. B. bei feuchtem Wetter), so zieht man es durch eine Flamme oder kratzt es mit dem Messer ab. Das Aufladen geschieht, indem man den Blechstreifen *R* mit dem Blatthalter *G* in Kontakt bringt und *M* mit dem geriebenen Gummi streicht, bis das Blättchen genügend weit gespreizt ist. Sodann wird die Aufladevorrichtung so gedreht, daß sie mit dem Gehäuse Kontakt hat.

Man mißt die Abfallgeschwindigkeit des Blättchens, indem man mit der Stoppuhr die Zeit bestimmt, welche es braucht, um einen bestimmten Teil der Okularskala, z. B. die mittlere Hälfte, zu durchlaufen. Das Ablesemikroskop muß hierbei parallaxenfrei eingestellt sein, und zwar so, daß das Bild des Drähtchens über den einen Rand der Okularskala hinwegstreicht, jedoch soll der Faden nicht parallel zu den Teilstrichen laufen; man kann dann sehr scharf den Zeitpunkt erfassen, wo eine Ecke des betreffenden Teilstriches unter dem Fadenbild verschwindet (Fig. 469). Es ist sehr vorteilhaft, nach Möglichkeit stets denselben



Fig. 469.

Ablesebereich einzuhalten; abgesehen davon, daß das Blättchen nie vollkommen gleichförmig über die Skala läuft, werden auf diese Weise auch Irrtümer beim Ablesen mit Sicherheit vermieden. Das Resultat der Ablesung druckt man aus in „Skalenteilen pro Minute“. Hier- von ist stets abzuziehen der natürliche Abfall („natürliche Zerstreuung“ *NZ*), welchen das Instrument bei Abwesenheit der zu messenden Strahlen zeigt, und welcher in der gleichen Weise ermittelt wird, am besten zu Beginn und am Schluß jeder Messung. Die *NZ* soll bei den oben angegebenen Verhältnissen nicht mehr als einen halben bis höchstens einen Skt./min. ausmachen. Beträgt die zu messende Strahlenintensität weniger als die *NZ*, so werden die Messungen rasch ungenau; andererseits wird bei zu großer Ablaufgeschwindigkeit die Messung der Ablaufzeit ungenau; ferner tritt dann, besonders bei α -Strahlenmessungen, leicht „Sättigungsmangel“ ein, d. h. die Ionisation wird so stark, daß ein merklicher Bruchteil der erzeugten Ionen der Rekombination unterliegt, ehe er an die Elektroden gelangt; die Folge ist, daß die Ablaufgeschwindigkeit nicht mehr proportional der

Strahlenintensität ist¹⁾. Daher empfiehlt es sich, die Messung so einzurichten, daß die Ableszeit nicht unter eine Minute sinkt. Bei genauen Messungen ist es ratsam, das Instrument „einlaufen“ zu lassen, indem man es $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde vor Beginn der Messung auflädt; die *NZ* ist nämlich im Anfang etwas unregelmäßig, zumeist nimmt sie allmählich ab. Unter den angegebenen Bedingungen ist das Verhältnis zweier Strahlenintensitäten einfach gleich dem Verhältnis der für *NZ* korrigierten Skt./min. Je näher dies Verhältnis 1 ist, um so genauer ist die Messung, da konstante Fehler (infolge Sättigungsmangels u. dergl.) sich um so eher aus dem Resultat herausheben.

Die Ionisationswirkungen der α -, β - und γ -Strahlen verhalten sich etwa wie 10000 : 100 : 1; daher sind im allgemeinen bei α -Strahlenmessungen die etwa vorhandenen β - und γ -Strahlen belanglos, ebenso bei β -Strahlenmessungen etwaige γ -Strahlen.

In Räumen, wo Elektroskope aufgestellt sind, ist das Arbeiten mit stark emanierenden Substanzen (offenen Ra- und MsTh -Präparaten) unbedingt zu vermeiden, da sonst die *NZ* sehr große und unregelmäßige Beträge annehmen kann und das Instrument sehr bald infolge „radioaktiver Infektion“ völlig unbrauchbar wird. Ist durch ein Mißgeschick Emanation in den Meßraum gelangt, was man sogleich an der Zunahme der *NZ* erkennt, so ist das Zimmer sofort ausgiebig zu lüften.

Kalibrierung der Skala. Hat man sehr kurzlebige Substanzen zu messen, so entsteht die Unbequemlichkeit, daß schon während einer Ablaufbeobachtung die Aktivität des Präparates sich merklich ändert; man muß daher während der Ablaufzeit mehrmals ablesen. Um die verschiedenen Teilbereiche der Skala aufeinander beziehen zu können, „kalibriert“ man die Skala, indem man das Instrument (etwa mittels eines Uranoxydpräparates) ablaufen läßt und für möglichst viele Teilstriche die Durchgangszeiten notiert, bzw. durch einen Gehilfen notieren läßt. Durch eine Kurve stellt man sich danach die Empfindlichkeit des Instrumentes in Abhängigkeit von der beobachteten Stelle der Skala dar. Mit dem zu messenden Präparat bestimmt man ebenso die Ablaufgeschwindigkeit in kleineren Skalenintervallen und dividiert diese durch die Empfindlichkeit für die betreffende Stelle der Skala; so erhält man Werte für die augenblickliche Aktivität, welche von dem benutzten Skalenbereich unabhängig sind.

¹⁾ Dies gilt besonders für α -Strahlenmessungen. Hierin liegt auch der Grund, warum die Lichtleitung (220 V) als Spannungsquelle im allgemeinen nicht voll ausreicht.

α -Strahlenmessungen. Die Substanz wird mittels des Schiebers *B* (Fig. 468) in das Innere des Elektrometers gebracht; zweckmäßig legt man den Schieber mit Metallfolie aus, welche ausgewechselt werden kann, wenn sie mit aktiven Substanzen verunreinigt ist. Die zu vergleichenden Präparate sind am besten von gleicher Oberflächengröße; näherungsweise kann man für nicht zu große Flächen auch die Ionisationswirkung proportional der Fläche annehmen. Die Hauptfehlerquelle bei α -Strahlenmessungen liegt in der Absorption der Strahlen in der aktiven Substanz selbst. Am einfachsten sind Messungen an „unendlich dünnen“ Schichten aktiven Materials, z. B. aktiven Niederschlägen. Laßt sich die Schichtdicke nicht mit Sicherheit unter 1μ herabdrücken, so ist es vorzuziehen, in „dicker Schicht“, d. h. mit Schichtdicken von der Größenordnung 1 mm zu messen; sorgt man dann nämlich dafür, daß die zu vergleichenden Präparate gleiche chemische und physikalische Beschaffenheit haben, so fällt der Einfluß der Selbstabsorption aus dem Resultat heraus, da nur die oberste Schicht strahlt. Nur wenn die zu vergleichenden Präparate auch β -Strahlen aussenden, ist auf wenigstens ungefähr gleiches Gewicht pro cm^2 zu achten, damit der Einfluß der β -Strahlen herausfällt. Pulverförmige Präparate, Salze usw. bringt man für die Messung in flache Tellerchen und drückt die Oberfläche eben. Das Tellerchen muß so hoch gefüllt werden, daß sein Rand keine abschirmende Wirkung auf die schrag austretenden Strahlen ausüben kann.

Ein Präparat auf isolierender Unterlage zeigt leicht Ladungsanhäufungen, welche die Messung fälschen können. Daher überdeckt man solche Präparate mit einem feinen, aber weitmaschigen Drahtnetz, welches das Gehäuse des Elektrometers berührt. Natürlich muß mit dem Vergleichspräparat ebenso verfahren werden.

Niemals dürfen Präparate längere Zeit im Instrument belassen werden, als zur Messung erforderlich. Emanierende Präparate (wie Ra und ThX) bringt man besser nicht in das Instrument, sondern legt sie unter dasselbe, nachdem man das Aluminiumfenster *P* durch eine α -strahlendurchlässige Folie (s. w. u.) ersetzt hat.

Die Meßgenauigkeit ist bei α -Strahlenmessungen am kleinsten, die Fehlergrenze kann leicht drei Prozent betragen.

Für absolute α -Strahlenmessungen dient als Normalsubstanz schwarzes Uranoxyd in dicker Schicht; 1 cm^2 desselben gibt einen Strom von $1,74 \cdot 10^{-8}$ elektrostatischen Einheiten.

β -Strahlenmessungen. Der Schieber wird herausgezogen und das Präparat unter das Aluminiumfenster *P* gebracht; dieses hat den Zweck,

etwaige α -Strahlen zu absorbieren. Die Absorption der β -Strahlen ist weit geringer als die der α -Strahlen, so daß noch aus Tiefen von mehreren Millimetern β -Strahlen das Präparat verlassen können; es ist daher, völlige Gleichartigkeit der zu vergleichenden Präparate vorausgesetzt, stets auf gleiche Schichtdicke zu achten. Bei dünnen Schichten muß außerdem die Unterlage bei beiden Präparaten die gleiche sein, da die β -Strahlen durch verschiedene Substanzen in verschieden starkem Maße reflektiert werden. Die relative Meßgenauigkeit kann für β -Strahlen auf 1–2 Proz. gebracht werden, wenn es sich um Präparate gleicher Zusammensetzung handelt. Beim Vergleich physikalisch oder chemisch verschiedenartiger Präparate wählt man die Schichtdicken so, daß das Gewicht pro cm^2 für beide Präparate das gleiche ist.

γ -Strahlenmessungen. Um den Eintritt von β -Strahlen in das Elektrometer völlig zu unterbinden, wird es auf eine mindestens 3 mm dicke Bleiplatte gestellt. Das zu messende Präparat (Ra, Ms Th oder RaTh) wird am besten in eine kleine Rinne aus dünnem Aluminiumblech gelegt, welche seitlich in geeigneter Entfernung vom Instrument angebracht ist. Während der Messung müssen alle in der näheren Umgebung der Meßanordnung befindlichen Gegenstände ihre Lage behalten (wegen der an ihnen erregten Streustrahlung); größere Metallmassen sind am besten vorher zu entfernen. Als Normalpräparat dient ein Radiumpräparat von bekanntem Gehalt; Eichungen von Normalpräparaten führt die Physikalisch-Technische Reichsanstalt aus. Ra- und Ms Th-Präparate müssen zur Zeit der Messung mindestens seit vier Wochen luftdicht eingeschlossen sein, sonst sind Korrekturen für den „Anstieg“ der Radiumemanation anzubringen. Ebenso müssen RaTh-Präparate mindestens vier Wochen alt sein, um im Gleichgewicht mit ThX zu sein (vgl. II). Luftdichter Abschluß der Präparate ist schon deshalb erforderlich, damit keine Emanation in den Meßraum gelangen kann.

γ -Strahlenmessungen lassen sich bei günstiger Form des Präparates auf ein halbes Prozent genau ausführen. 0,1 mg Ra läßt sich noch gut messen.

Folien und Absorptionsmaterialien. Echtes Blattgold (in Drogen- und Farbengeschäften zu haben) hat gewöhnlich eine Dicke von $7-8 \cdot 10^{-6}$ cm; dickere Goldfolien sind schwer herzustellen und kaum im Handel. Von unechtem Blattgold unterscheidet man das echte leicht an der tiefgrünen Farbe, welche es in der Durchsicht zeigt. Unechtes Blattgold (Tombak) ist nur in wesentlich größeren Dicken erhältlich. Aluminiumfolien sind in jeder Dicke bis herunter zu etwa 10^{-4} cm

herstellbar¹⁾. Sehr gleichmäßige und dünne Schichten liefert Glimmer; kleine Flächen lassen sich bis zu $1-2 \cdot 10^{-4}$ cm herab spalten; von 10^{-3} cm Dicke ab sind beliebig große Flächen herstellbar. Das Spalten größerer Flächen geschieht am besten in einer großen Schale unter Wasser mit Hilfe zweier Stricknadeln.

Die Dicke von Folien bestimmt man am genauesten durch Auswägen: ein rechteckiges Stück wird gewogen und der Fläche nach ausgemessen; das Gewicht eines cm^2 in Gramm dividiert durch die Dichte gibt die Dicke der Folie in Zentimetern. Häufig wird als Dickenmaß das „Luftäquivalent“ angegeben, d. i. die Strecke, um welche die Folie die Reichweite von senkrecht durch sie hindurchgehenden α -Strahlen verkürzt. Das kleinste Luftäquivalent hat echtes Blattgold, nämlich etwa $\frac{1}{3}$ mm; Aluminium von 10^{-4} cm Dicke hat 1,5 mm Luftäquivalent, Glimmer von $5,2 \cdot 10^{-4}$ cm Dicke (1,5 mg pro cm^2) hat ein Luftäquivalent von 1 cm. Über die direkte Bestimmung des Luftäquivalents vgl. Marsden und Richardson²⁾.

Wie man aus diesen Angaben ersieht, ist es schwer, ein α -Strahlenpräparat über größere Flächen so abzudecken, daß die α -Strahlen nicht merklich absorbiert werden. Will man dagegen α -Strahlen völlig abblenden, β -Strahlen aber durchlassen, so benutzt man Aluminiumfolie von mindestens $6 \cdot 10^{-3}$ cm. Durch Anwendung entsprechend dünnerer Folien kann man es erreichen, daß aus einem Gemisch verschiedener α -Strahlen die langsameren absorbiert, die schnelleren aber wenigstens zum Teil durchgelassen werden. Um auch β -Strahlen sicher zu absorbieren, sind Bleischichten von etwa 1 mm erforderlich. γ -Strahlen von Ra und MsTh werden erst durch etwa 1,5 cm Blei auf die Hälfte reduziert.

Emanationsmessungen. Während sich größere Emanationsmengen ebenso wie starke Radiumpräparate mit γ -Strahlen messen lassen, werden kleine Mengen Radium und Radiumemanation (Größenordnung 10^{-8} mg Ra und darunter) im Emanationselektrometer gemessen (Fig. 470). *A* ist ein luftdichter Metallzylinder von 1–3 l Inhalt mit zwei eingekitteten Hähnen. Durch den Deckel ist der Zerstreungsstab *B* isoliert hindurchgeführt; dieser besteht aus 5–6 mm dickem Messingdraht und trägt oben das Goldblattsystem *C*. Dieses ist geschützt durch den Kasten *D*; zwei Fenster dienen zum Beobachten des Blättchens, ein oberes, mit einer Kappe verschließbares Loch *E* zum Aufladen. Die Messung geht in der Weise vor sich, daß man *A* durch den einen Hahn mit der Wasser-

¹⁾ Zu beziehen von Wolf Netter, Ludwigshafen a. Rh., dünnste Al-Folie (etwa $7 \cdot 10^{-5}$ cm) als „Blattsilber“ in Farbengeschäften.

²⁾ Phil. Mag. 25, 184 (1913)

strahlpumpe evakuiert und die Emanation durch den anderen Hahn eintreten läßt. Radiumlösungen, Quellwässer u. dgl. werden zum Zwecke der Messung in eine möglichst kleine Waschflasche gebracht, durch welche ein langsamer Luftstrom in das evakuierte Instrument gesaugt wird; vor das Instrument ist ein kleines Chlorkalziumrohr zu schalten. Nachdem sich in *A* Atmosphärendruck eingestellt hat, wird auch der zweite Hahn geschlossen. Die innere Elektrode legt man bei *E* an eine Hochspannungsquelle von 3–400 Volt (z. B. aus Taschenlampenbatterien oder den „Anodenbatterien“ der Radiotechnik) und läßt sie $3\frac{1}{2}$ Stunden

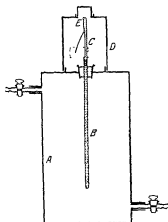


Fig. 470.

lang aufgeladen; in dieser Zeit setzt sich die Emanation mit dem „kurzlebigen Niederschlag“ ($RaA + B + C$) ins Gleichgewicht. Dann werden einige Ablesungen gemacht und nach beendeter Messung die Emanation wieder vollständig aus dem Instrument herausgepumpt.

Als Vergleichspräparate dienen am einfachsten Radiumnormallösungen. Für viele Zwecke ausreichende Normalösungen erhält man, indem man eine abgewogene Menge (ca. 20 mg) Pechblende von bekanntem Urangehalt auflöst; den Radiumgehalt der Lösung findet man dann mittels der „Boltwoodschen Konstanten“, welche das Gewichtsverhältnis von $Ra : U$ in Mineralien an ursprünglicher Lagerstätte zu $3,33 \cdot 10^{-7}$ gibt. Fertige, geeichte Radiumnormallösungen von der Größenordnung 10^{-6} mg Ra können in bequemer Form auch von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bezogen werden. Die Meßgenauigkeit läßt sich mit besonderen Vorsichtsmaßregeln¹⁾ auf 1 Proz. bringen.

Auch andere radioaktive Gase, wie $ThEm$ und die Hydride der Radioelemente²⁾, können im Emanationselektrometer gemessen werden.

II. Mengenberechnung

Allgemeines über Mengenbezeichnung und -berechnung von Radioelementen. Bei Radioelementen, welche in wägbaren Mengen schwer

¹⁾ Vgl. P. Ludwig u. E. Lorenser, Zeitschr. f. Physik 13, 284 (1923); W. Bothe, ebenda 16, 266 (1923).

²⁾ F. Paneth, Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 298 (1918); Ber. d. D. Chem. Ges. 51, 1704 (1918).

oder gar nicht zugänglich sind, ist es nicht üblich, die Menge nach dem absoluten Gewicht anzugeben, vielmehr benutzt man als Maß die Aktivität. Da in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nur Vergleichsmessungen zwischen zwei Präparaten auszuführen sind, benutzt man meist als relatives Maß für die Aktivität die Anzahl der Skalenteile, welche das benutzte Instrument unter der Wirkung des Präparates in der Minute durchläuft, oder man bezieht die Aktivität auf diejenige eines Normalpräparates von schwarzem Uranoxyd U_3O_8 als Einheit; letzteres empfiehlt sich, wenn die eigentlich zu vergleichenden Messungen eine längere Zeit auseinanderliegen, so daß mit der Möglichkeit von Änderungen in der Empfindlichkeit des Instrumentes zu rechnen ist. Sollen aber absolute Mengenangaben gemacht werden, so gibt man dasjenige Gewicht einer gewissen Normalsubstanz (meist Ra) an, welches die gleiche Aktivität besitzt, mit dem Versuchspräparat „aquivalent“ ist; man spricht in demselben Sinne auch von „Gleichgewichtsmengen“, wenn Versuchspräparat und Normalsubstanz der gleichen Zerfallsreihe angehören. „Gleiche Aktivität“ bedeutet hierbei: gleiche Zahl pro Sekunde zerfallender Atome. Es ist wohl zu beachten, daß ein α -strahlendes Präparat im Elektrometer eine hundertmal größere Ionisationswirkung haben kann als ein „gleichaktives“ β -Strahlenpräparat. Ferner ist leicht einzusehen, daß von zwei verschiedenartigen Präparaten gleicher Aktivität das kleinere absolute Gewicht hat, welches schneller zerfällt. So ist z. B. 1 mg Ra eine leicht wägbare Menge, dagegen die mit 1 mg Ra im Gleichgewicht befindliche Menge RaC unsichtbar.

Die zeitliche Veränderlichkeit der Aktivität bringt es sehr oft mit sich, daß man aus der gemessenen Aktivität auf diejenige schließen muß, welche zu einem anderen, vor oder hinter der Messung liegenden Zeitpunkt bestanden hat. Dies ist stets möglich, wenn man die Zerfallskonstanten der beteiligten Elemente kennt. Die einfachsten und wichtigsten derartigen Fälle sollen einzeln besprochen werden.

Freier Abfall. Die Aktivität eines von seinem Mutterelement abgetrennten Radioelementes fällt nach dem Exponentialgesetz ab. Ist a_0 die direkt gemessene Aktivität, so ist zu einer Zeit t nach der Messung die Aktivität:

$$a = a_0 e^{-\lambda t},$$

wo λ die „Zerfallskonstante“ des Elementes ist. Für einen Zeitpunkt vor der Messung ist die Zeit negativ zu rechnen. Das Zeitintervall, innerhalb dessen die Aktivität auf die Hälfte ihres Anfangswertes „abklingt“, heißt die „Halbwertszeit“ T ; sie stellt ein oft bequemerer Maß

der Zerfallsgeschwindigkeit dar als die Zerfallskonstante und hängt mit dieser zusammen durch die Gleichung:

$$T = \frac{0,6931}{\lambda}.$$

Tabellen der radioaktiven Elemente, welche auch die Zerfallskonstanten sowie Art und Eigenschaften der charakteristischen Strahlungen enthalten, finden sich in allen Spezialwerken, auch im „Kohlrausch“¹⁾.

Bei häufigeren Messungen an isolierten Radioelementen ist ein graphisches Extrapolationsverfahren mit Vorteil anzuwenden. Man zeichnet sich die „Abfallskurve“ k (Fig. 471) der betreffenden Substanz auf Koordinatenpapier; den Meßpunkt trägt man auf einem zweiten

Blatt transparenten Koordinatenpapiers²⁾ in beliebigem Ordinatemaßstab, aber im gleichen Abszissenmaßstab wie die Abfallskurve ein, legt dieses so auf die Kurve, daß die Abszissenachsen x und x' zusammenfallen und verschiebt längs der Abszissenachsen solange, bis der Meßpunkt A_1 auf die Kurve fällt³⁾; die Menge a zu irgendeinem Zeitpunkt t vor oder nach der Messung läßt sich dann an Hand der Kurve k unmittelbar am Ordinatemaßstab des Transparentblattes ablesen. Liegen mehrere Meßpunkte (A_1 – A_i) vor, so läßt man diese möglichst gut von der Kurve aufnehmen; die Meßgenauigkeit läßt sich auf diese Weise wesentlich erhöhen.

Anstieg aus einer langlebigen Muttersubstanz (Beispiel: RaEm aus Ra). Ist ein Element sehr kurzlebig verglichen mit seinem Mutterelement, so bildet sich aus dem isolierten Mutterelement das Tochterelement nach der Gleichung:

$$a = a_{\infty}(1 - e^{-\lambda t}),$$

wo λ die Zerfallskonstante des Tochterelementes, a_{∞} die „Gleichgewichtsmenge“ ist. Die Zeit t ist zu rechnen von dem Augenblick an, wo das Mutterelement frei vom Tochterelement war. Ist dieser Zeitpunkt nicht genau bekannt, so sind mindestens zwei Meßpunkte A_1 und A_2 (Fig. 472) erforderlich, um die „Anstiegskurve“ k festzulegen. Eine sichere Extrapolation ist nur möglich, wenn die Meßpunkte um eine Zeitspanne von der Größenordnung der Halbwertszeit auseinanderliegen.

¹⁾ Neueste Tabelle von St. Meyer, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 19, 334 (1923).

²⁾ Zu beziehen von Schleicher u. Schüll, sowie Gebr. Wichmann, Berlin.

³⁾ In Fig. 471 und 472 ist alles, was sich auf das Transparentblatt bezieht, stark, was sich auf das Normalkurvenblatt bezieht, schwach eingetragen.

Graphische Extrapolation ist auch hier wie im vorigen Falle sehr vorteilhaft, besonders wenn mehr als zwei Meßpunkte vorliegen. Man legt das Transparentblatt mit den Meßpunkten so auf die Anstiegskurve k , daß diese durch die Meßpunkte geht und die Abszissennachsen parallel sind (sie fallen in diesem Falle nicht notwendig zusammen). Den Ordinatenmaßstab wählt man zweckmäßig so, daß die Neigung der Kurve an der betreffenden Stelle nicht zu groß und nicht zu klein ist, im übrigen aber beliebig; die Abszissen (Zeiten) sind im gleichen Maßstab aufzutragen wie in der Normalkurve. Derartige Extrapolationen dienen insbesondere oft zur Ermittlung des voraussichtlichen Gleichgewichtswertes a_{∞} .

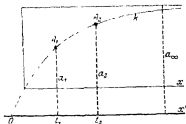


Fig. 472.

Allgemeine Regel: Je schneller ein Element im abgetrennten Zustande zerfällt, um so schneller bildet es sich aus seiner Muttersubstanz wieder nach.

Fall zweier konsekutiver Elemente mit vergleichbaren Zerfallsgeschwindigkeiten. (Beispiel: Th C aus Th B.) Wir beschränken uns auf den praktisch weitaus wichtigeren Fall, daß das Mutterelement das langlebigere ist. Ist zunächst wieder zur Zeit 0 das Mutterelement allein vorhanden, so ist zur Zeit t die Menge a des Tochterelementes:

$$a = c_0 (e^{-\lambda t} - e^{-\lambda' t}),$$

wo c_0 eine Konstante, λ die Zerfallskonstante des Mutterelementes, λ' die des Tochterelementes ist (Fig. 473, Kurve I). Bald nachdem das Maximum überschritten ist, fällt die Tochtersubstanz praktisch mit der Halbwertszeit der Muttersubstanz ab; das Mengenverhältnis beider ist dann konstant („laufendes Gleichgewicht“). Die Kurve I gilt (mit anderem Anfangspunkt) auch für alle Fälle, wo zu Anfang zwar schon Tochtersubstanz vorhanden ist, aber in geringerem als dem Gleichgewichtsbetrage. Ist dagegen anfänglich mehr Tochtersubstanz vor-

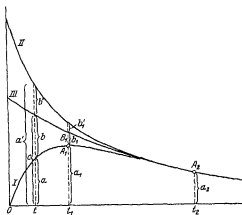


Fig. 473.

handelt es sich um ein Element, das schneller zerfällt als das Mutterelement. In diesem Falle ist die Kurve I (mit anderem Anfangspunkt) auch für alle Fälle, wo zu Anfang zwar schon Tochtersubstanz vorhanden ist, aber in geringerem als dem Gleichgewichtsbetrage. Ist dagegen anfänglich mehr Tochtersubstanz vor-

handen, als dem Gleichgewicht entspricht, so hat die Aktivitätskurve der Tochtersubstanz die Form der Kurve II, ihre Gleichung ist von der Form:

$$a' = c_0 e^{-\lambda t} + c'_0 e^{-\lambda' t},$$

wo c_0 und c'_0 beide positive Konstante sind. Kurve III stellt den Grenzfall dar, daß beide Elemente von Anfang an im laufenden Gleichgewicht miteinander sind, also beide mit der Zerfallskonstante λ der Muttersubstanz exponentiell abklingen.

Die zu irgendeiner Zeit vorhandene Menge der Tochtersubstanz drückt man häufig aus in Prozenten der Gleichgewichtsmenge der gleichzeitig vorhandenen Muttersubstanz, in Fig. 473 also $100a/c$ bzw. $100a'/c$. Um die zu einer beliebigen Zeit t vorhandene Menge a bestimmen zu können, sind wieder mindestens zwei Messungen a_1, a_2 zu verschiedenen Zeitpunkten t_1, t_2 erforderlich. Da die Berechnung im allgemeinen Falle recht umständlich ist, macht man womöglich die zweite Messung zu einem so späten Zeitpunkt t_2 , daß das laufende Gleichgewicht schon eingetreten ist (Punkt A_2). Man kann dann mittels der Abfallskurve der Muttersubstanz (III) den Punkt B_1 graphisch oder rechnerisch rückwärts extrapolieren und die Differenz $A_1 B_1 = b_1$ bestimmen; da die Differenz der beiden Kurven III und I die reine Abfallskurve der Tochtersubstanz darstellt, kann man diese Differenz b für den Zeitpunkt t wieder ermitteln; subtrahiert man sie von der Gleichgewichtsmenge c , so erhält man die tatsächlich vorhanden gewesene Menge a . Im Falle der Kurve II ermittelt man entsprechend die Differenzen b'_1 und b' und bildet $a' = c + b'$.

Beispiel. Ein ThB + C-Präparat gab im α -Elektroskop zur Zeit $t_1 = 1^h$ $a_1 = 17,0$ Skt./min, zur Zeit $t_2 = 7^h$ $a_2 = 15,0$ Skt./min. Wie groß war der ThC-Gehalt des Präparates zur Zeit $t = 0$? Die β -Strahlung des ThB ist gegen die α -Strahlung von ThC zu vernachlässigen. Mit $\lambda = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} = 0,0055 \text{ h}^{-1}$ und $\lambda' = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} = 0,084 \text{ h}^{-1}$ wird:

$$b_1 = a_1 e^{\lambda(t_1 - t_2)} - a_2 = 15,0 \cdot e^{0,0055 \cdot 6} - 17,0 = 5,22$$

$$b = b_1 e^{\lambda' t_1} = 5,22 \cdot e^{0,084 \cdot 1} = 10,34$$

$$c = a_2 e^{\lambda t_2} = 15,0 \cdot e^{0,0055 \cdot 7} = 23,73$$

$$a = c - b = 13,39 \text{ Skt./min}$$

$$100a/c = 56,4 \text{ Gleichgewichtsprozente.}$$

Ein anderes graphisches Verfahren hat den Vorteil, daß der zweite Meßpunkt beliebig liegen kann und auch mehr als zwei Meßpunkte verwertet werden können. Das erstere kommt z. B. in Betracht bei RaB + C, deren Halbwertzeiten so nahe beieinander liegen, daß das laufende Gleichgewicht im allgemeinen erst eingetreten ist, wenn das

Präparat auf einen sehr geringen Bruchteil seiner Anfangsaktivität abgeklungen ist. Man trägt sich die Normalkurven I, II und III auf einem großen Bogen Koordinatenpapier mit logarithmischer Ordinatenenteilung auf; Kurve III geht dabei in eine Gerade über. Die Meßpunkte werden auf transparentem Logarithmenpapier mit gleicher Teilung aufgetragen, wobei dann die gegenseitige Lage der Punkte unabhängig von der Ordinateneinheit ist. Weiter wird wie im vorigen Falle verfahren.

Mehr als zwei Elemente. Entsteht das zu messende Element erst über ein oder mehrere Zwischenelemente hinweg aus der anfangs reinen Muttersubstanz, so werden die Verhältnisse mit zunehmender Zahl der Zwischenelemente immer komplizierter (z. B. RaC aus RaEm über RaA und RaB). Tabellen für die wichtigsten Fälle finden sich z. B. bei Geiger und Makower (s. o. das Literaturverzeichnis). Allgemein gilt die Regel, daß in einem Gemisch genetisch zusammenhängender Radioelemente das langlebigste seine Halbwertszeit allmählich auch allen folgenden aufzwingt. Ist dieser Zustand des „laufenden Gleichgewichts“ erreicht, so bleibt die Zusammensetzung des Gemisches zeitlich konstant.

Indirekte Messung. Eine ganze Zahl von Radioelementen wird nicht mittels ihrer eigenen Strahlung gemessen, sondern derjenigen eines ihrer Zerfallsprodukte, z. B. ThB mittels der α -Strahlung von ThC, Ra mittels der γ -Strahlung von RaC, RaTh mittels der γ -Strahlung von ThC'. Sind diese Zerfallsprodukte nicht im Gleichgewicht mit der zu messenden Substanz, so ist nach den oben angegebenen Methoden der Gleichgewichtswert zu ermitteln. Dabei kann man im Falle des Ra und RaTh wegen der Kurzlebigkeit von RaC bzw. ThC' und der Zwischenprodukte so rechnen, als ob die γ -Strahlen von der RaEm bzw. dem ThX ausgingen.

III. Radioaktive Präparate

Vorsichtsmaßregeln. Beim Arbeiten mit starken Präparaten, insbesondere α -strahlenden, vermeide man nach Möglichkeit, die Haut unmittelbar den Strahlen auszusetzen. Bei längerer intensiver Bestrahlung treten nach einiger Zeit an der betroffenen Stelle Taubsein, Stechen, Muskelschrumpfung und in schwereren Fällen offene Wunden auf, welche nur schwer heilen. Man schützt sich, indem man die Präparate mit langen Pinzetten anfäßt, welche bei wertvollen Präparaten mit Gummi überzogen sein können; bewährt haben sich Pinzetten in der Form wie Stativklammern. Ist die Benutzung von Pinzetten untunlich, so bieten

Gummifingerhute (auf Daumen, Zeige- und Mittelfinger) schon einen recht wirksamen Schutz.

Radium, Mesothor und Radiothor sind die drei Substanzen, welche als starke γ -Strahlenquellen in Betracht kommen und gleichzeitig die Ausgangsmaterialien für die Gewinnung der uns wichtigsten radioaktiven Präparate darstellen. Alle drei sind im Handel erhältlich; Ra ist wegen seiner langen Lebensdauer am wertvollsten¹⁾. Die γ -Strahlen der drei Substanzen sind nur schwer zu unterscheiden, da sie fast gleich hart sind²⁾, deshalb ist beim Ankauf von Radiumpräparaten Garantie für Freisein von Mesothor und Radiothor zu verlangen. Der Wert eines Radium- oder Radiothorpräparates ist in erster Linie durch die Intensität seiner γ -Strahlung bestimmt, beim Mesothor bleibt trotz anfangs zunehmender γ -Strahlung der Wert über mehrere Jahre ungefähr derselbe und vermindert sich dann nach Überschreiten des Aktivitätsmaximums, d. h. nach drei Jahren. Die Konzentration des Präparates spielt eine geringere Rolle, wenigstens solange sie nicht unter einer gewissen Grenze (etwa 1:10) liegt; die chemische Verbindung, in welcher das Element vorliegt (hauptsächlich Bromid, Chlorid, Karbonat, Sulfat), hat kaum Einfluß auf den Wert.

Einheit ist für alle drei Substanzen das Milligramm Radiumelement. Mit „1 mg MsTh“ bezeichnet man üblicherweise nicht 1 mg des Elementes MsTh, sondern die Menge, deren γ -Strahlung, durch 5 mm Blei gemessen, derjenigen von 1 mg Radium-Element entspricht (mißbräuchlich wird oft 1 mg MsTh äquivalent 1 mg RaBr_2 oder gar $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gesetzt); das wahre Gewicht des darin enthaltenen MsTh beträgt nur wenige tausendstel Milligramm. Entsprechendes gilt für Radiothor.

Frisches Mesothor bildet Radiothor nach, weshalb seine γ -Strahlung in den ersten drei Jahren nach der Abtrennung ansteigt; von da ab fällt die γ -Strahlung wieder ab, zuletzt mit der Halbwertszeit des Mesothor (vgl. II). Käufliches Mesothor enthält stets Radium zu einem beträchtlichen Bruchteile.

Aus Altmesothor-Präparaten kann das Radiothor nach einfachen chemischen Methoden abgetrennt werden. Man versetzt z. B. die Mesothorlösung mit etwas Aluminiumchlorid und Ammoniumchlorid und fällt mit Ammoniak; RaTh findet sich im Niederschlag, MsTh im Filtrat. Das Ammoniak muß karbonatfrei sein, damit kein MsTh mit ausfällt.

¹⁾ Zur Zeit kostet 1 mg Ra-Element etwa 60 \$, MsTh etwa 35, RaTh 25 \$.

²⁾ W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. 24, 10 (1924).

Soll ein Radium-, Mesothor- oder Radiothorpräparat nur als γ -Strahlenquelle Verwendung finden, so ist die beste Form der Aufbewahrung das nicht zu enge Einschmelzen in ein Glasrohrchen von etwa 0,5 mm Wandstärke. Das früher übliche Einschmelzen eines Platindrahtchens zum Zwecke des elektrischen Ladungsausgleiches ist nicht zu empfehlen, da es die Bruchgefahr erhöht. Die sicherste Gewähr gegen selbsttätige Explosion bietet sorgfältigstes heißes Trocknen der Substanz und des Einschmelzrohrchens vor dem Einschmelzen, so daß spätere Knallgasentwicklung ausgeschlossen ist. Das Öffnen von hochkonzentrierten Präparaten kann wegen des häufig sich bildenden starken Innendruckes nur von sachkundiger Hand ausgeführt werden.

Ist ein wertvolles Präparat zu Schaden gekommen, so sind vor allem übereilte Maßnahmen zu vermeiden. In den weitaus meisten Fällen ist es möglich, die etwa verstreute Substanz ohne größere Verluste wieder zu sammeln: durch Zusammenkehren mit einem trockenen Haarpinsel, nötigenfalls Abwarten der Dunkelheit und Absuchen der Unfallstelle mit einem Zinksulfidschirm; dieser gibt auch geringe Mengen radioaktiver Substanz auf einige Zentimeter Entfernung durch Aufleuchten zu erkennen. Den Schirm stellt man her, indem man eine Glasplatte mit Lack dünn bestreicht und Sidotblende¹⁾ durch ein Stück Batist aus größerer Höhe darauf stäubt. Es ist zweckmäßig, den etwa durch Kehricht stark verunreinigten Teil der radioaktiven Substanz gesondert zu halten.

Radium-Emanation. Das Radiumpräparat, welches zur periodischen Gewinnung der Emanation dienen soll, wird, nötigenfalls nach Aufschließen mit Kalium-Natriumkarbonat, in Salzsäure gelöst und in ein Rundkölbchen gebracht²⁾; die Lösung wird stark salzsauer gehalten. Das Kölbchen, dessen Volumen zweckmäßig zwischen 20 und 50 ccm gehalten wird, soll etwa zur Hälfte mit der Lösung gefüllt sein. Hierauf wird der Kolben an eine Töplersche Quecksilberpumpe angeschmolzen, unter Zwischenschaltung eines schwach gefetteten Hahnes. Nach Evakuieren des Kolbens ist der Hahn zu schließen. In dem Kolben entwickeln sich dann beträchtliche Mengen (mehrere Kubikzentimeter) Gas, in der Hauptsache CO_2 und Knallgas (daher Vorsicht beim Zu-

¹⁾ Zu beziehen von de Haën, Seelze bei Hannover.

²⁾ Das Lösen von Radiumpräparaten ist eine meist recht heikle Operation, welche größte Umsicht erfordert, einmal wegen der Schwierigkeit des Öffnens (s. vor Abschnitt), dann wegen der Tendenz löslicher Radiumverbindungen, mit der Zeit unter dem Einfluß der eigenen Strahlung in unlösliche Formen überzugehen; ältere Präparate müssen daher wohl stets aufgeschloßen werden.

sammenschmelzen oder Aufsprengen der Glasapparatur mittels Flamme oder Glastropfen!); das Gasgemisch, welches auch die Emanation enthält, wird abgepumpt und in einem Gläschen wie Fig. 474 über Quecksilber aufgefangen. Nach Unterschieben eines kleinen Nöpfchens *b* kann

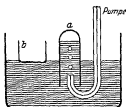


Fig. 474.

das Röhrchen fortgenommen werden, ohne daß ein Entweichen von Emanation zu befürchten ist.

Entsprechend der Zerfallsgeschwindigkeit der Radium-Emanation muß man nach jedem Abpumpen etwa vier Tage warten, bis die Hälfte der Maximalmenge an Emanation wieder angesammelt ist. Es gelingt bei einiger Übung leicht, 70–80 Proz. der Gleichgewichtsmenge zu gewinnen.

Radium-Emanation stellt die stärkste herstellbare α - und β -Strahlenquelle dar; soll sie zu diesem Zwecke benutzt werden, so ist sie noch einer Reinigung zu unterziehen und in kleine, äußerst dünnwandige Röhrchen überzuführen; über die Herstellung solcher Röhrchen und den Reinigungsprozeß vgl. außer den eingangs aufgeführten Spezialwerken besonders Travers¹⁾.

Die mit 1 mg Ra im Gleichgewicht befindliche Menge RaEm heißt „1 Millicurie“. Als Konzentrationseinheit der RaEm (z. B. in Quell-

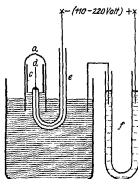


Fig. 475

wässern) dient neuerdings statt der früher gebräuchlichen „Mache-Einheit“ das „Eman“; 1 Eman = 0,27 Mache-Einheiten = 10^{-7} Millicurie/Liter.

Alle Arbeiten mit größeren nicht fest eingeschlossenen Emanationspräparaten sind in einem besonderen Raume auszuführen, welcher möglichst weit von demjenigen entfernt liegt, in welchem die Meßinstrumente aufgestellt sind.

Radium B + C. Zur Gewinnung des „aktiven Niederschlages“ der Radium-Emanation bringt man in das Röhrchen *a* der Fig. 474 einen Zylinder *c* aus Eisenblech (Fig. 475). Der Platindraht *d*, auf welchem der Niederschlag gesammelt werden soll, ist in ein Glasrohr *e* eingeschmolzen, welches ihn von dem Quecksilber und dem Eisenzyylinder isoliert. Der Draht wird

¹⁾ M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, deutsch von T. Estreicher, Braunschweig 1905.

an den — Pol, das Quecksilber an den + Pol der Lichtleitung gelegt. Um Kurzschluß zu vermeiden, schaltet man zweckmäßig einen Flüssigkeitswiderstand f ein, d. i. ein etwa 10 cm langes, mit Leitungswasser gefülltes U-Rohr, in welches die Zuleitungsdrähte eintauchen. Nach etwa drei Stunden ist die Maximalmenge des Niederschlages auf dem Platindraht angesammelt, worauf man diesen durch das Quecksilber hindurch entfernt und zur Beseitigung der anhaftenden Emanation schwach erwärmt (nicht glüht!) oder mit Alkohol abspült¹⁾.

Zunächst enthält der Niederschlag $RaA + B + C$, jedoch ist nach 20 Minuten das kurzlebige RaA praktisch vollkommen abgeklungen, so daß nur ein Gemisch von $RaB + C$ übrigbleibt.

Um RaC rein zu gewinnen, lost man nach Abklingen des RaA den Niederschlag mittels einer Spur heißer konzentrierter Salzsäure von dem Draht ab, verdünnt mit Wasser, neutralisiert bis zur schwachsauren Reaktion und bewegt in der Lösung ein blankes Nickelblech (v. Lerche'sche Methode); nach einigen Minuten ist fast alles RaC auf dem Nickel niederschlagen, worauf man das Blech mit Wasser abspült. Man kann auch die schwachsaure ($\frac{1}{10}$ n) Lösung des aktiven Niederschlages einige Minuten mit Platinkathode elektrolysieren; hierbei darf die Stromdichte 0,1 Milliampere/qcm nicht übersteigen. Zusatz einer Spur Bleichlorid zur Lösung verringert die Gefahr, daß gleichzeitig RaB mit abgeschieden wird. Die elektrolytische Abscheidung ist sauberer, man wird sie namentlich vorziehen, wenn RaC wieder in Lösung gebracht werden soll, da es sich von Platin leicht, von Nickel dagegen oft nur sehr schwer ablosen läßt.

RaB gewinnt man aus der von RaC befreiten Lösung, indem man diese einige Minuten lang mit Platinkathode heiß elektrolysiert, am günstigsten mit einer Stromdichte von etwa 1 Milliampere/qcm. Kommt es auf die Gewinnung von RaB an, so muß bei der C -Abscheidung der Bleizusatz unterbleiben²⁾.

Radium D kann direkt aus Mineralien gewonnen werden; bei der Aufarbeitung von Uranerzen bleibt es beim Blei; letzteres, als „Radioblei“ bezeichnet, enthält etwa 10^{-6} Proz. RaD , d. h. 100 g Radioblei enthalten an RaD die Gleichgewichtsmenge von etwa 1 mg Ra . Eine weitere Konzentrierung des RaD gegenüber dem Blei ist wegen der Isotopie beider Stoffe nicht möglich.

¹⁾ Über eine Methode, Radium $B + C$ aus kondensierter Emanation in besonders hoher Konzentration zu gewinnen, siehe H. Pettersson, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Abt. IIa, 132, 55 (1923).

²⁾ Über Gewinnung von reinem RaB aus RaA durch „radioaktiven Ruc “: stoß“ vgl. Hahn und Meitner, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 55 (1909).

Sehr starke RaD-Lösungen lassen sich aus Radiumpräparaten gewinnen, wenn diese mehrere Jahre alt sind. Nach A. S. Russell und J. Chadwick¹⁾ setzt man der schwach salzsauren Radiumlösung 1 mg gelöstes Bleichlorid zu und fällt heiß mit Schwefelwasserstoffwasser. Den Sulfidniederschlag lost man in Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und nimmt mit ganz schwacher Salzsaure wieder auf. Enthält die Lösung noch Kupfer (z. B. infolge einer RaF-Abtrennung, s. w. u.), so entfernt man dieses, indem man 3 mg Aluminium als Chlorid zusetzt, mit Ammoniak im Überschuß fällt und den abfiltrierten Niederschlag in möglichst wenig Salzsaure löst. Man kann auf diese Weise RaD-Lösungen erhalten, welche mehreren Milligramm Ra äquivalent sind, und deren Volumen nur wenige Kubikzentimeter beträgt.

Bei Vorhandensein der nötigen Hilfsmittel ist folgendes elektrochemische Verfahren noch wesentlich vorzuziehen, wenn man aus alten Radiumpräparaten das Radium D in möglichst konzentrierter Form gewinnen will, denn es ist auch bei den minimalen Mengen anwendbar, die mit Schwefelwasserstoff nur nach vorherigem Zusatz von Blei gefällt und filtriert werden können (siehe das soeben beschriebene Verfahren) und arbeitet sauberer und mit geringerer Gefahr für die Radiumlösung. Es beruht auf der bekannten Vorschrift über die anodische Abscheidung des Radium D als Superoxyd (PbO_2); wir wollen die Angaben über Konzentration der Lösung, Elektroden usw. hier gleich für jene Größenverhältnisse machen, welche meistens bei der Gewinnung des Radium D in Betracht kommen dürften. Die sinngemäßen Abänderungen für die Aufarbeitung besonders großer oder kleiner Mengen von Radiumsalzen ergeben sich ja von selbst.

Das Radiumpräparat wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und zur Vertreibung der wohl meist vorhandenen Halogene mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne abgedampft. Die zur Elektrolyse verwendete Lösung enthalte 5 cm³ konzentrierte Salpetersäure und 40 cm³ Wasser. Als Kathode nehme man ein Platinblech, 3 × 1,5 cm groß, welches man nur 2 cm tief eintaucht, um nicht am haltenden Platindraht eine unerwünscht große Stromdichte zu haben. Die Anode wird zweckmäßig von einem 0,6 mm dicken Platindraht gebildet, welcher 1 cm tief eintaucht. Bei einer Stromdichte von $3 \cdot 10^{-4}$ Ampere wird bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Tage die Hauptmenge des Radium D als gelber Beschlag oder — bei größeren Mengen — braunschwarze Kruste am Anodendraht abgesetzt; Erwärmen und Rühren der Lösung be-

¹⁾ Phil. Mag. 27, 112 (1914)

schleunigt die Abscheidung wesentlich, erhöht aber auch die Gefahr des Verspritzens. Um Radium D vollständig aus der Lösung herauszuholen, empfiehlt es sich, nach Abschluß der ersten Elektrolyse einen zweiten und eventuell dritten Draht in gleicher Weise als Anode zu benutzen und zuletzt 1 bis 2 mg Blei zuzugeben und wieder als Superoxyd herauszuelektrolysieren; dies letzte Präparat ist dann natürlich weniger konzentriert. Das Kathodenblech muß während der ganzen Elektrolyse vollkommen blank bleiben. Das Radium D-Superoxyd wird von den Drähten am besten durch verdünnte salpetrige Säure abgelöst, um es vollständig von okkludiertem Radium zu befreien, kann man es aus dieser Lösung abermals als Superoxyd abscheiden. Wenn es, wie in den meisten Fällen, als dauernde Quelle für RaE oder Polonium dienen soll, bewahrt man es am zweckmäßigsten nicht als Superoxyd, sondern in Form der salpetersauren Lösung auf, aus der sich das RaE bzw. Polonium sehr bequem periodisch durch Elektrolyse gewinnen läßt. (Siehe weiter unten.)

Schwache, aber völlig bleifreie RaD-Präparate liefert endlich die Radium-Emanation, wenn man sie etwa einen Monat lang in einem zugschmolzenen Glas- oder besser Quarzröhrchen zerfallen läßt¹⁾; das RaD setzt sich dann als „langlebiger Niederschlag“ auf der Glaswand ab und kann mit konzentrierter Salpetersäure abgelöst werden. Das Radiumäquivalent solcher Präparate beträgt etwa $\frac{1}{1500}$ desjenigen der Emanationsmenge, aus welcher sich das RaD gebildet hat.

Radium E bildet sich aus RaD und kann aus dessen Lösung nach den gleichen Methoden abgeschieden werden wie das Isotop RaC aus dem kurzlebigen Niederschlag der Radium-Emanation, also entweder durch Eintauchen von Nickel oder sauberer durch Elektrolyse auf Platin-kathode (s. o.). Bei Anwendung der Nickelmethode kann man zur Erzielung einer größeren Ausbeute die mit einer Glasplatte bedeckte RaD-Lösung auf ein Wasserbad setzen und das Nickel etwa eine Stunde darin belassen; die zu aktivierende Nickelfläche kann in diesem Falle sehr klein sein (wenige Quadratmillimeter). Radioblei verwendet man zweckmäßig in salpetersaurer Lösung. Da RaD sehr langlebig ist, so kann man aus seiner Lösung nacheinander sehr viele RaE-Präparate in Abständen von mehreren Tagen gewinnen.

Radium F (Polonium). Ein RaE-Präparat ist nach sechs Wochen vollständig in RaF umgewandelt. Stärkere RaF-Präparate erhält man, indem man eine reine RaD-Lösung einige Monate stehen läßt und dann

¹⁾ v. Hevesy u. Paneth, Phys. Zeitschr. 15, 797, 802 (1914).

die schwachsaure ($1/10$ n) Lösung mit Platin- oder (besser) Goldkathode elektrolysiert; hierbei darf die Stromdichte nicht mehr als 0,02 Milliampere/qcm betragen, damit nicht gleichzeitig $RaD + E$ abgeschieden werden.

Aus Lösungen, welche Kieselsäure, Staub oder andere Verunreinigungen enthalten, welche RaF adsorbieren, scheidet man das RaF besser anodisch als Superoxyd ab¹⁾. Das Verfahren gleicht dem oben für RaD beschriebenen: Man raucht, falls die Lösung nicht völlig halogenfrei ist, mehrmals mit HCl -freier konzentrierter Salpetersäure ab, nimmt mit wenig konzentrierter Salpetersäure auf und verdünnt mit der achtfachen Menge Wasser. Dann setzt man einige Milligramm Bleioxyd zu (sofern die Lösung nicht schon genügend Blei enthält) und elektrolysiert mit 2,5 bis 3 Volt Klemmspannung; als Kathode dient ein blankes, als Anode ein mattiertes Platinblech. Den anodischen Superoxydniederschlag, welcher sowohl das RaF wie das Blei enthält, löst man in salpetriger Säure, dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein und verdünnt wieder mit Wasser. Aus dieser nunmehr ganz sauberen Lösung läßt sich das RaF wieder gut durch kathodische Abscheidung vom Blei trennen, wie oben angegeben. — Bei Anwendung von Radiobleilösungen ist es vorteilhaft, diese erst anzureichern; man kristallisiert als Nitrat um, wobei RaF in der Mutterlauge bleibt.

Ohne Anwendung einer äußeren Spannung läßt sich RaF sehr rasch auf Kupfer abscheiden, indem man einfach ein blankes Kupferblech etwa eine halbe Stunde in der schwachsauren Lösung bewegt; die Methode hat jedoch den Nachteil, daß dabei die Lösung durch Kupfer verunreinigt wird.

Ebenso wie aus RaD -Lösungen läßt sich RaF auch direkt aus alten Ra -Lösungen abtrennen.

Thorium X, welches isotyp mit Ra und $MsTh$ ist, wird auf dem gleichen chemischen Wege wie letzteres vom Radiothor abgetrennt (s. o.).

Thorium B + C werden in analoger Weise aus $ThEm$ gewonnen wie ihre Isotope $RaB + C$ aus $RaEm$, doch bringen die Verschiedenheiten in den Zerfallsgeschwindigkeiten einige Unterschiede im Verfahren mit sich. Da die $ThEm$ sehr rasch abfällt, muß sie in demselben Gefäß zur Verwendung gelangen, in welchem sie entsteht. Als emanierende Substanz benutzt man am einfachsten und besten Radiothor. Radiothorhaltiges (altes) Mesothor ist ungünstig, weil es stets Radium enthält, welches den Niederschlag mit $RaB + C$ verunreinigen kann.

¹⁾ F. Paneth u. A. Johannsen, Ber. d. D. Chem. Ges. 55, 2022 (1922).

ThX hat den Nachteil, daß es schon in einem Tage merklich abfällt, ist aber im übrigen gut brauchbar. Man benutzt nicht, wie bei Ra, Lösungen, sondern die feste Substanz, und zwar am besten als feuchtes Hydroxyd, da dieses die Emanation am leichtesten abgibt¹⁾. Die Substanz wird in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und auf den geschlossenen Boden eines Messingzylinders von etwa 3–5 cm Durchmesser und 5–10 cm Höhe gelegt (Fig. 476). Oben ist der Zylinder mit einem abnehmbaren Ebonitstopfen verschlossen, durch welchen ein Draht geführt ist, an dem der zu aktivierende Platindraht befestigt werden kann. Dieser wird wieder an den – Pol, der Messingzylinder an den + Pol des Lichtnetzes gelegt (Flüssigkeitswiderstand!). Auch ohne Anwendung eines elektrischen Feldes erhält man gute Ausbeuten, indem man die emanierende Substanz in eine flache Petrischale oder ein Uhrglas bringt und dieses mit einem Platinblech zudeckt. Nach zehnstündiger Exposition ist die Hälfte des Maximalbetrages an ThB + C niedergeschlagen, der Maximalbetrag selbst wird erst in etwa drei Tagen praktisch erreicht. Da sowohl ThEm als auch ThA sehr rasch abfallen, ist schon sehr kurze Zeit nach dem Herausnehmen des Platindrahtes bzw. -bleches nur noch ThB + C auf diesem vorhanden. Die Trennung von ThB und ThC erfolgt genau wie die von RaB und RaC.

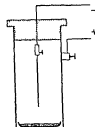


Fig. 476.

Aktinium B + C werden auf genau dieselbe Weise wie ihre Isotope ThB + C gewonnen, indem man das Thorpreparat durch ein feuchtes Ac-Präparat ersetzt. Die Aktivierung dauert drei Stunden.

Aktinium C', das am leichtesten zugängliche Thallium-Isotop, wird aus dem AcB + C-Niederschlag durch radioaktiven Rückstoß gewonnen²⁾.

Uran X₁. Eine Lösung von 1 g Uranylнитrat und 10 mg Ferrichlorid in 50 cm Wasser wird heiß unter ständigem Rühren mit einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumkarbonat versetzt, bis das anfangs ausgeschiedene Uranhydroxyd wieder gelöst ist. Der Niederschlag, welcher das UX₁ enthält, wird mit Ammoniumkarbonat gut ausgewaschen und getrocknet. Die aus 1 g Uran der Ausgangslösung gewonnene Menge UX₁ ist äquivalent $3 \cdot 10^{-4}$ mg Ra.

¹⁾ Einen konstanten Feuchtigkeitsgrad erreicht man nach O. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 190 (1923), indem man die ganze im folgenden beschriebene Vorrichtung in einen Exsikkator mit verdünnter Schwefelsäure („Hygrostat“) bringt.

²⁾ O. Hahn u. L. Meitner, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 55 (1909).

Überführung von Radioelementen in gasförmige chemische Verbindungen. Siehe hierüber IV.

IV. Anwendungen radioaktiver Methoden auf physikalisch-chemische Probleme

Empfindlichkeit der elektroskopischen Mengenbestimmung. Der elektroskopische Nachweis von Radioelementen läßt an Empfindlichkeit alle sonstigen chemischen und physikalischen Methoden weit hinter sich. Als Anhaltspunkte kann man merken, daß RaD, gemessen mittels der β -Strahlen von RaE, noch in Mengen von 10^{-10} g leicht meßbar ist, RaC mittels seiner α -Strahlen noch in Mengen von 10^{-17} g. Die Empfindlichkeit ist bei gleicher Strahlenart etwa proportional der Zerfallskonstanten; α -Strahlenmessungen sind noch rund hundertmal empfindlicher als β -Strahlenmessungen.

Ein großer Vorteil der elektroskopischen Mengenbestimmung besteht darin, daß Verunreinigungen durch inaktive Elemente nicht stören. Radioaktive Verunreinigungen aber lassen sich stets leicht ausschalten.

Radioaktive Indikatoren. Auf der außerordentlichen Empfindlichkeit der elektroskopischen Mengenbestimmung und den Isotopiebeziehungen zwischen den radioaktiven und den gewöhnlichen Elementen beruht die Anwendung von Radioelementen als „Indikatoren“¹⁾. Da es sich hierbei um ein Verfahren handelt, welches die Lösung verschiedener physikalisch-chemischer Aufgaben wesentlich erleichtert hat und zweifellos noch in vielen ähnlichen Fällen wird Anwendung finden können, so sei es im folgenden etwas näher erläutert.

a) Man kann das Verhalten eines gewöhnlichen Elementes noch in äußerst geringen Konzentrationen untersuchen, indem man es durch ein mit ihm chemisch identisches, „isotopes“ Radioelement ersetzt.

b) In Fällen, wo von wägbaren Mengen eines gewöhnlichen Elementes ein sehr kleiner, durch Lösung, Diffusion od. dgl. abgetrennter Bruchteil bestimmt werden soll, setzt man vor dem Versuch dem Element eine passende Menge eines isotopen Radioelementes als Indikator zu.

c) Endlich kann man die Tatsache, daß radioaktive Atome durch ihr Strahlungsvermögen gegenüber den Atomen eines inaktiven Isotops „gekennzeichnet“ sind, benutzen, um den Platzwechsel zwischen chemisch gleichartigen Ionen zu untersuchen.

¹⁾ Zusammenfassender Vortrag über Radioelemente als Indikatoren von F. Paneth, Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 549 (1922). Siehe auch F. Paneth und W. Bothe in Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie II/2, S. 1027 (de Gruyter, Berlin 1925).

Diese Methoden sind naturgemäß beschränkt auf solche Elemente, welche Isotope unter den Radioelementen besitzen. Als Indikatoren kommen praktisch hauptsächlich in Betracht für:

Thallium: AcC''

Blei: RaB , RaD , ThB , AcB

Wismut: RaC , RaE , ThC , AcC

Thorium: UX_1 , (RaTh) , RaAc , (Io) .

Radiothor und Ionium dürften wegen ihrer Kostbarkeit nur selten in Frage kommen. Bezüglich des Meßverfahrens für die angegebenen Indikatoren ist im einzelnen folgendes zu bemerken.

RaE und AcC'' werden direkt mittels ihrer eigenen β -Strahlung gemessen, ebenso RaTh und RaAc mittels ihrer α -Strahlung. Letztere beiden Elemente müssen kurz vor dem Versuch frisch abgetrennt werden; der Versuch muß so rasch durchgeführt werden, daß sich die ebenfalls α -strahlenden Folgeprodukte ThX bzw. AcX nicht in merklichem Betrage nachbilden können.

UX_1 ist praktisch strahlenlos und wird daher gemessen mittels der β -Strahlen des UX_2 , welches etwa zehn Minuten nach Abtrennung des UX_1 im Gleichgewichtsbetrag vorhanden ist.

Das praktisch strahlenlose RaD wird gemessen mit Hilfe eines seiner Zerfallsprodukte RaE oder RaF . Das β -strahlende RaE braucht etwa sechs Wochen, das α -strahlende RaF zweieinhalb Jahre, um sich mit RaD ins Gleichgewicht zu setzen; in Anbetracht dieser langen Zeiten wird man den Gleichgewichtswert meist aus mehreren Messungen durch Extrapolation ermitteln (vgl. II).

RaB , ThB , AcB werden ebenfalls vermittelt ihrer α -strahlenden Folgeprodukte RaC , ThC , AcC gemessen. Bei ThB und AcB kann man das Gleichgewicht abwarten und dann messen, worauf noch für den inzwischen erfolgten Abfall zu korrigieren ist; bei ThB genügen sieben Stunden, bei AcB fünfzehn Minuten Wartezeit. Bei RaB stellt sich das radioaktive Gleichgewicht sehr langsam ein, weshalb man mehrere Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten machen muß, um aus diesen den Gleichgewichtswert extrapolatorisch zu ermitteln; hierfür ist sehr bequem das oben unter II angegebene graphische Verfahren, welches sich der logarithmischen Darstellung bedient. Ferner ist bei RaB dafür zu sorgen, daß Verunreinigungen des Präparates mit RaEm und RaA ausgeschlossen sind (vgl. III).

RaC , ThC , AcC können direkt mittels ihrer α -Strahlen gemessen werden, doch kann man sich die Arbeit des Abtrennens aus dem aktiven

Niederschläge ersparen, wenn man die B + C-Gemische benutzt und sich der oben angegebenen Rechenverfahren für zwei konsekutive Radioelemente bedient. Daß man auf diese Weise gleichzeitig ein Blei- und ein Wismutisotop untersucht, wird in vielen Fällen nicht unerwünscht sein.

Die Auswahl des Indikators wird ganz von der Art der Untersuchung abhängen. Elemente mit sehr kurzer Lebensdauer sind oft ungeeignet, weil ihre Aktivität sich während der Versuchsdauer zu stark ändert. Andererseits scheiden langlebige Elemente oft deshalb aus, weil es schwer und kostspielig ist, sie in genügenden Mengen zu beschaffen; dies gilt besonders, wenn längere Versuchsreihen mit stets neuer Substanz geplant sind, da ein langlebiges Element sich in der von ihm befreiten Muttersubstanz auch nur langsam wieder nachbildet; so wird man z. B. als Bleiisotop meist die B-Produkte dem RaD vorziehen¹⁾. Auch die anzuwendende Menge des Radioelementes bzw. das Mischungsverhältnis zwischen inaktivem Element und Indikator richtet sich ganz nach dem Ziel der Untersuchung; jedenfalls darf die Aktivität der elektroskopisch zu messenden Substanzprobe weder zu groß noch zu klein sein (vgl. I). Die richtige Wahl dieser Verhältnisse wird zumeist einiges Probieren erfordern.

Für jede der drei oben angegebenen Verwendungsarten radioaktiver Indikatoren sei ein Beispiel gegeben, welches einfach genug in der Ausführung ist, um als Übungsaufgabe im physikalisch-chemischen Praktikum zu dienen.

a) **Nachweis der Existenz von Wismutwasserstoff und Bleiwasserstoff.** In eine saure Th B + C-Lösung wird unter völligem Luftabschluß Magnesiumpulver allmählich eingetragen; der entwickelte Wasserstoff enthält dann Th B-Wasserstoff und Th C-Wasserstoff. Als Entwicklungsgefäß eignet sich eine dreihalsige Woulfesche Flasche, welche zuerst mit reinem Wasserstoff gründlich durchgespült wird²⁾. Der Nachweis der Wasserstoffverbindungen geschieht, indem man die entwickelten Gase durch ein Marshsches Rohr (Hartglasrohr) leitet, welches an einer Stelle mit dem Bunsenbrenner erhitzt wird. Es bildet sich ein unsichtbarer Spiegel von Th B + C, dessen Abklingungskurve nach Zerschlagen des Rohres elektroskopisch aufzunehmen und zu analysieren ist³⁾.

Auf gleichem Wege gelingt die Darstellung von Ra C-Wasserstoff

¹⁾ Vgl. jedoch G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 363 (1920); J. Groh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. 63, 85 (1920).

²⁾ F. Paneth, A. Johannsen u. M. Matthies, Ber. d. D. Chem. Ges. 55, 769 (1922).

³⁾ F. Paneth u. O. Nörring, ebenda 53, 1093 (1920).

und Poloniumwasserstoff¹⁾). Die Ausbeuten sind in allen Fällen von der Größenordnung 1 Prom.

b) **Löslichkeitsbestimmungen an sehr schwerlöslichen Salzen** (z. B. Bleichromat²⁾). Man stellt sich eine Lösung eines mit dem Kation isotopen Radioelementes dar und bestimmt deren Gesamtgehalt in willkürlichen Einheiten (Skalenteilen/min.), indem man eine Probe auf ein Uhrglas pipettiert, eindampft und elektroskopisch mißt. Mit dieser Lösung indiziert man die Lösung des Kations und fällt das zu untersuchende Salz vollständig aus. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird das Salz wie gewöhnlich im Thermostaten mit dem Lösungsmittel geschüttelt, von der Lösung wieder eine passende Probe auf einem Uhrglas eingedampft und gemessen. Die Art der Berechnung ergibt sich ohne weiteres daraus, daß das durch den Zusatz des Indikators zur Ausgangslösung einmal hergestellte Mengenverhältnis zwischen Indikator und Kation bei allen Operationen erhalten bleibt.

c) **Ionenaustausch**. Von einer mit ThB indizierten Bleinitratlösung mischt man einen Teil mit einer aquimolekularen inaktiven Bleichloridlösung, halt die Mischung fünfzehn Minuten lang heiß und laßt dann Bleichlorid auskristallisieren. Dieses erweist sich im Elektroskop als aktiv. Gleichzeitig fuhr man den Rest der indizierten Bleinitratlösung in Chlorid über und mißt dieses ebenfalls elektroskopisch. Der Vergleich der beiden Aktivitäten zeigt, daß das ThB sich gleichmäßig auf Chlorid und Nitrat verteilt hat.

Dies Verfahren gibt auch in solchen Fällen Aufschluß über die Frage des Platzwechsels, wo die Dissoziationstheorie die Antwort nicht mit Sicherheit zu geben vermag³⁾.

Ganz ähnlich laßt sich die adsorbierende Oberfläche von Pulvern bestimmen⁴⁾. Hierher gehört auch die Untersuchung des Platzwechsels der Kationen im festen Salz⁵⁾, sowie der Selbstdiffusion⁶⁾.

¹⁾ F. Paneth u. A. Johannsen, ebenda 55, 2622 (1922)

²⁾ G. v. Hevesy u. F. Paneth, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 82, 323 (1913), G. v. Hevesy u. E. Róna, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 204 u. 303 (1915)

³⁾ G. v. Hevesy u. L. Zechmeister, Ber. d. D. Chem. Ges. 53, 410 (1920); Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 151 (1920). E. Zintl u. A. Rauch, Ber. d. D. Chem. Ges. 57, 1730 (1924).

⁴⁾ F. Paneth, Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 113 (1922); F. Paneth u. W. Vorwerk, Zeitschr. f. physik. Chem. 101, 445 u. 490 (1922); F. Paneth u. W. Thimann, Ber. d. D. Chem. Ges. 57, 1215 (1924).

⁵⁾ G. v. Hevesy, Ztschr. f. Phys. 2, 148 (1920); Wien Ber. (IIa) 129, 549 (1920).

⁶⁾ G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 303 (1920), Danske Videnskab Selskab., Mathem.-Fys. Medd. 3, Heft 12; J. Groh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. 63, 85 (1920)

Weitere Anwendungen radioaktiver Indikatoren. Untersuchung der „Mitreiß“-Erscheinungen bei Fällungsreaktionen¹⁾; Zurückhalten von Stoffspuren durch Filter, Pipetten u. dgl.²⁾; Abscheidungs- und Lösungsgeschwindigkeit dünner Schichten³⁾; Kolloidchemie kleinster Konzentrationen⁴⁾; Diffusion ideal verdünnter Lösungen⁵⁾; Legierungsbildung bei tiefen Temperaturen⁶⁾; Elektrochemie extrem kleiner Mengen⁷⁾; Gasdurchlässigkeit von Membranen⁸⁾; Oberflächenveränderung von Niederschlägen⁹⁾; Absorption von Blei und Wismut im pflanzlichen und tierischen Gewebe¹⁰⁾.

Zweundzwanzigstes Kapitel

Optische Messungen¹¹⁾

Allgemeines über optische Instrumente und ihre Behandlung. Die optischen Instrumente ermöglichen in zweierlei Weise die Untersuchung der Eigenschaften der Stoffe. Sie unterstützen entweder die natürlichen Fähigkeiten des Auges zur Erkennung von Gestalt, Helligkeit und Farbe der Objekte, oder sie lassen solche optische Eigenschaften erkennen und messen, die unser Auge überhaupt nicht wahrnehmen kann.

Die Hilfsmittel für die optischen Messungen sind allgemein Linsen,

¹⁾ K. Horovitz u. F. Paneth, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 513 (1915), F. Paneth, Physik Zeitschr. 15, 924 (1914); Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 11, 451 (1914); K. Fajans u. F. Richter, Ber. d. D. Chem. Ges. 48, 700 (1915).

²⁾ G. v. Hevesy (unveröffentlicht).

³⁾ G. v. Hevesy u. E. Rona, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 294 u. 303 (1915).

⁴⁾ F. Paneth, Kolloid-Zeitschr. 13, 1 u. 297 (1913); T. Godlewski, ebenda 14, 229 (1914); G. v. Hevesy, Physik. Zeitschr. 14, 1202 (1913); Wien. Ber. (IIa) 127, 1787 (1918); H. Lachs, Kolloid-Zeitschr. 21, 165 (1917); H. Lachs u. H. Herszfeld, Journ. de Phys. 2, 297 (1921).

⁵⁾ G. v. Hevesy, Physik. Zeitschr. 14, 49 u. 1202 (1913).

⁶⁾ T. Godlewski, Wien. Ber. 125 (IIa), 137 (1916); R. W. Lawson, ebenda 127 (IIa), 1315 (1918).

⁷⁾ G. v. Hevesy, Phil. Mag. 23, 628 (1912); Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 546 (1912); Physik. Zeitschr. 16, 52 (1915); G. v. Hevesy und F. Paneth, Monatsh. f. Chem. 34, 1593 (1913), 36, 45 u. 75 (1915).

⁸⁾ F. Paneth, Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 549 (1922).

⁹⁾ O. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 189 (1923).

¹⁰⁾ G. v. Hevesy, Biochemical Journ. 17, 439 (1923); J. A. Christiansen, G. Hevesy u. S. Lomholt, C. R. 178, 1324; 179, 201 (1924); B. Behrens, Vortrag auf der 4. Tagung d. D. Pharmak. Ges., Innsbruck, Sept. 1924.

¹¹⁾ Ausführlichere Angaben über die im folgenden Abschnitt behandelten Methoden bei Weigert, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1925.

Spiegel, Prismen, Blenden zur räumlichen Abgrenzung des Beobachtungsfeldes und Farbenfilter zur Isolierung begrenzter Spektralgebiete. Zur Veranschaulichung der Wirkungsweise der optischen Instrumente ist es sehr vorteilhaft, sich den Strahlengang an schematischen Zeichnungen vollständig klarzumachen und möglichst ein primitives Modell des betreffenden Instrumentes mit den notwendigen optischen Teilen, die in einfachster Weise in Holz und Pappe gefaßt sind, zusammenzubauen.

Die eigentlichen Messungen mache man aber nur mit Instrumenten, welche von den großen optisch-mechanischen Werkstätten für die beabsichtigten Zwecke in den Handel gebracht werden. Die Tendenz der von den optischen Firmen hergestellten Neukonstruktionen der optischen Apparate geht ausgesprochen in der Richtung, Spezialinstrumente in der höchsten Vollkommenheit zu erzeugen. Die im Handel befindlichen Universalinstrumente, welche gleichzeitig mehreren Zwecken dienen, sind nur dann zu empfehlen, wenn die Mittel des Laboratoriums die Anschaffung mehrerer Spezialinstrumente verbieten. Denn durch die Möglichkeit, ein Instrument durch kleine Veränderung in verschiedener Weise auszunutzen, kann die höchste Vollkommenheit für jede einzelne Verwendungsart beeinträchtigt werden. Wenn die Umänderung eines Instrumentes für einen anderen Zweck ein Auswechseln wichtiger optischer Teile erfordert, sind nur solche Anordnungen brauchbar, bei denen diese Auswechsellung durch „kunstlose Handgriffe“ ganz exakt ausführbar sind. Hiervon hat man sich beim Ankauf zu überzeugen.

Ebenso ist es bei modernen Instrumenten üblich, alle optischen Teile so einzubauen, daß sie für den Benutzer nur schwer erreichbar sind. Nur die für die eigentlichen Messungen erforderlichen Schrauben, Hebel und Teiltrommeln sind für die Bewegung freigegeben. Die eigentlichen optischen Teile des Instrumentes sind also von außen nicht kenntlich und auch aus diesem Grunde ist es wichtig, die Wirkungsweise vorher an schematischen Zeichnungen oder Modellen zu studieren. Außer in den Fällen, wo ausdrücklich eine Justiervorrichtung für den Benutzer freigegeben ist, ist ein Nachjustieren der Instrumente nicht erforderlich, sofern sie aus einer der großen optischen Werkstätten hervorgegangen sind. Es ist für die Apparate meistens schädlich, Linsen und andere Teile zur Reinigung herauszuschrauben, und es ist unbedingt zu vermeiden, ein Instrument, welches zu einem bestimmten Zweck konstruiert ist, durch kleine Abänderungen zu einem anderen Zweck umbauen zu wollen. Auch in der Hand eines geschickten Mechanikers kann dadurch der Wert des Instrumentes für seinen ursprünglichen Zweck erheblich vermindert werden.

Die Aufbewahrung und Behandlung der optischen Instrumente muß mit der größten Sorgfalt geschehen. In unbenutztem Zustande müssen sie in ihrem Behälter, in einem verschlossenen Schrank, oder mindestens unter einem staubschützenden Tuch aufbewahrt werden. Bei der Aufstellung dürfen sie nur am Fußgestell oder an den speziell vorgesehenen Handgriffen getragen werden. Notwendige, häufig auszuwechselnde Zubehöerteile zu bestimmten Apparaten (z. B. bei Polarisationsmikroskopen) müssen, soweit sie keinen besonderen Platz in dem Behälter des Hauptinstrumentes haben, sehr gut signiert aufbewahrt werden, da durch einen Verlust der Wert des ganzen Apparates beeinträchtigt wird. Die Instrumente sollen möglichst nicht in den eigentlichen chemischen Arbeitsräumen benutzt werden; ebenso müssen sie vor der Einwirkung von Dämpfen der häufig verwendeten Lichtquellen (salzhaltige Flammen, offene Lichtbogen usw.), sowie vor starkem Tabakrauch geschützt werden, da durch trübe Linsenflächen die Resultate der Messungen leicht gefälscht werden können.

Da optische Messungen, bei denen sich der Beobachter oft tagelang in einem verdunkelten Raum aufhalten muß, fast immer sehr ermüdend sind, muß alles vermieden werden, was die Arbeit unnötig erschwert. Hierzu gehört vor allen Dingen bei Okularbeobachtungen eine unbequeme Aufstellung der Instrumente in unrichtiger Kopfhöhe. Es ist hier vorteilhaft, das Beobachtungsrohr schrag nach unten gerichtet anzuordnen. Die Selbstkritik des Beobachters muß im ganzen Verlauf der Beobachtungsserien eine sehr strenge sein. Hierzu messe man von Zeit zu Zeit dasselbe unveränderliche Objekt. Wenn man findet, daß die Abweichungen mehrerer Messungen untereinander nach längerer Arbeitsdauer größer sind als im Anfang, so unterbreche man die Arbeit, falls das zu untersuchende System es zuläßt. Wenn dies nicht der Fall ist (z. B. beim optischen Verfolgen einer zeitlichen Veränderung), versäume man im Protokoll nicht, einen Hinweis auf das verminderte Gewicht der Messungen durch die Ermüdung.

Auf die richtige Beleuchtung der Teilkreise und Skalen für die Ablesung ist zu achten. Da man meistens im verdunkelten Raum relativ schwache Lichterscheinungen beobachtet, muß eine Blendung des dunkel adaptierten Auges durch die Beleuchtungslampe vermieden werden. Die Beleuchtungslampe von wenigen Kerzen Lichtstärke muß daher mit schwarzem Papier so abgeblendet werden, daß sie die Teilung und das Beobachtungsheft gerade genügend beleuchtet. Von der Verwendung der kleinen elektrischen Taschenlampen, mit denen man erst die Teilung suchen muß, ist abzuraten. Bei etwas längeren Beobachtungsreihen

kommt nur eine feste Montierung der Beleuchtungslampe mit einem Schalter, der ohne Suchen von der Hand erreicht werden kann, in Betracht.

Da besonders bei der Photometrierung schwacher Leuchterscheinungen der empfindliche Dunkeladaptionszustand des Auges auch durch die schwache Beleuchtung der Teilung und des Protokollheftes gestört wird, ist es günstig, die eigentlichen Beobachtungen nur mit dem einen Auge zu machen und die Ablesung mit dem anderen. Man bedeckt hierzu das Beobachtungsauge mit einer bequemen Binde, die eine Öffnung hat, welche während der Ablesung durch einen photographischen Objektivdeckel oder durch einen primitiven Momentverschluß mit Drahtauslösung verschlossen ist. Das Beobachtungsauge bleibt dadurch dauernd dunkel adaptiert, wodurch die Messungen häufig sehr verbessert werden können. (Privat-Mitteilungen von A. Kohlrausch.)

Die optischen Untersuchungen erfordern in allen Fällen eine möglichst gute Beleuchtung der Objekte, die für das beobachtende Auge abzublenden ist. Die Beleuchtungseinrichtungen sind in einige moderne Meßinstrumente eingebaut. Doch ist dies nicht allgemein möglich, weil in vielen Fällen, besonders bei spektroskopischen Arbeiten, die verschiedenartigen Lichtquellen das eigentliche Untersuchungsobjekt darstellen. In der Anordnung der wichtigen Beleuchtungs-Hilfseinrichtungen ist also der Benutzer ziemlich frei, und die vollkommene Ausnutzung der Leistungsfähigkeit der optischen Instrumente hängt sehr stark von der richtigen Anordnung dieser Hilfsvorrichtungen ab. Sie haben sich nach dem ganzen Bau der Instrumente zu richten, und meistens genügen einige Linsen mit verschiedener Brennweite, um die gewünschten Zwecke zu erreichen.

Der Strahlengang in den optischen Spezialinstrumenten ist in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben. Er ist bei Kenntnis der Brennweiten der einzelnen Linsen und der Abstände der einzelnen Teile immer leicht nach der geometrischen Optik zu konstruieren.

Fernrohr, Eintritts- und Austrittspupille. Es sei im folgenden als Beispiel der Strahlengang in einigen einfachen optischen Instrumenten besprochen, wobei sich Gelegenheit bietet, den von Abbe eingeführten wichtigen Begriff der Pupillen zu erwähnen, deren Kenntnis besonders zur Herstellung der richtigen Beleuchtung wichtig ist. Das Fernrohr hat den Zweck, entfernte Objekte vergrößert, also unter einem größeren Gesichtswinkel zu beobachten. Dies wird in bekannter Weise (Lehrbücher der Optik) durch Herstellung eines reellen Bildes des fernen Objektes mittels einer Sammellinse, das Objektiv, und durch Beobachtung desselben durch eine Lupe, das Okular, erreicht. Das reelle Bild entsteht

innerhalb der Brennweite der Lupenlinse, und die Okularlupe bildet es in der deutlichen Sehweite vergrößert virtuell ab. Die Lupe wirkt aber auch als abbildende Linse für die Objektivlinse und entwirft ein reelles Bild von der Objektivfassung. Dieses ist bei jedem Fernrohr deutlich vor dem Okular als der Ramsdensche oder Okularkreis zu erkennen, der mit einer Mattscheibe abzufangen ist. Er ist die „Austrittspupille“ (A. P.) des Fernrohres, und alle Lichtstrahlen, welche in das Fernrohr-objektiv eintreten, müssen innerhalb des Bildes der Objektivlinse, der A. P., verlaufen. Die Objektivöffnung ist die „Eintrittspupille“ (E. P.). Der Rand des Objektivs, eine körperliche Blende, ist gleichzeitig die „Eintrittsluke“ und begrenzt also die Strahlenmenge, welche überhaupt in das Fernrohr eintritt.

Nur die von gleich hellen Objektpunkten ausgehenden Strahlen, welche die ganze Eintrittspupille und außerdem das Okular durchsetzt haben, können in einem Fernrohr gleich hell erscheinen. Der Ort aller dieser Strahlen ist innerhalb des Fernrohres durch eine körperliche Blende, die „Gesichtsfeldblende“, abgegrenzt. Die Größe des so definierten, für photometrische Messungen allein in Betracht kommenden Teiles des Gesichtsfeldes ist abhängig von den relativen Abmessungen der Öffnungen und Brennweiten des Objektivs und Okulars, und die Bemühungen bei der Konstruktion der optischen Instrumente gehen dahin, das Gesichtsfeld möglichst gleichmäßig und groß zu machen.

Die Helligkeit des Bildes wächst mit der Größe der freien Öffnung des Objektivs. Damit wächst aber auch die Oberfläche der Austrittspupille. Nun müssen aber die aus ihr austretenden Strahlen zur okularen Beobachtung auch die Öffnung der Augenpupille, die Eintrittspupille des Auges durchsetzen. Es folgt hieraus, daß es wertlos ist, die Objektivöffnung des Fernrohres weiter zu vergrößern, als bis die Austrittspupille die normale Größe der geöffneten Augenpupille angenommen hat.

Die Ebene der Augenpupille muß mit der Austrittspupillenebene des Fernrohres zusammenfallen, was durch die Okularmuschel erreicht wird. Bei zu weiter Stellung des Auges gelangen nur Strahlen, die dem inneren Teil des Gesichtsfeldes entsprechen, ins Auge. Das Gesichtsfeld wird durch die Austrittspupille „abvignettiert“.

In der Fig 477 ist der Strahlengang in einem Fernrohr schematisch so eingezeichnet, wie er den wirklichen Verhältnissen entspricht. Die Zeichnung enthält durch schräge Schraffierungen voneinander getrennt den Strahlengang für den äußersten Objektpunkt A_1 , von dem die Strahlen die ganze Öffnung der Eintrittspupille durchlaufen, den reellen Bildpunkt A_2 in der Gesichtsfeldblende A_2B_2 und den reellen Bildpunkt

A_3 auf dem Augenhintergrund entstehen lassen, der dem virtuellen Bildpunkt A_4 entspricht; und außerdem den Strahlengang für einen äußeren Punkt E_1 der Eintrittspupille selbst, welcher den reellen Bildpunkt E_2 der Austrittspupille des Fernrohrs entstehen läßt, der gleichzeitig ein Punkt der körperlichen Eintrittspupille des Auges ist. Der Strahlengang im virtuellen Gebiet ist gestrichelt gezeichnet

Das beobachtende Auge ist ein zweites optisches Instrument, welches in Verbindung mit dem Fernrohr zur Wirksamkeit kommt. Wenn der erwähnte Fall eintritt, daß die Augenpupille kleiner als der Okularkreis ist, dann ist für das zusammengesetzte optische System (Fernrohr + Auge) nicht mehr die ganze Objektöffnung, sondern das vom Okular

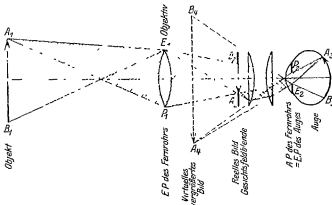


Fig. 477.

entworfene reelle vergrößerte Abbild der Augenpupille in der Ebene des Objektivs die Eintrittspupille, und die Helligkeit des Bildes ist entsprechend geringer. Die Eintrittsluke ist dann größer als die E.P. Diese Verhältnisse gelten ganz allgemein, und man bezeichnet daher als die Eintrittspupille eines einfachen oder zusammengesetzten Instrumentes die den Strahleneintritt am meisten einengende körperliche Blende oder ihr optisches Bild. Die maximale Strahlenmenge, welche überhaupt in das Instrument eintreten kann, wird durch die Eintrittsluke begrenzt, die größer oder kleiner sein kann als die Eintrittspupille.

Lupe. Bei einer einfachen Linse fällt die Eintrittspupille, Eintrittsluke und Austrittspupille gleichzeitig mit dem Linsenrand zusammen. Wenn man aber die Linse als „Lupe“ verwendet, sie also mit dem Auge mit seiner im allgemeinen kleinen Eintrittspupille zu einem zusammengesetzten Instrument kombiniert, bestimmt die Größe der Augenpupille die Lage und Größe der Eintrittspupille der Lupe, die hier nichts anderes ist als das

virtuelle Bild der Augenpupille, das von der Linse entworfen wird. Nur die Strahlen des Objektes, welche nach dieser virtuellen Eintrittspupille, die also hinter der Austrittspupille liegt, hinzielen, kommen bei der Lupenwirkung in Betracht. (Weiteres über Lupenbeobachtung in den Lehrbüchern der Optik.)

Photographisches Objektiv. Es ist die bekannteste Art eines „Projektionssystems“. Um sich über die Lage der Pupillen leicht zu orientieren, vergleicht man die gesamte optische Kombination [Objektiv + photographische Platte] oder allgemein [Projektionssystem + Auffangschirm] mit dem dioptrischen Apparat des Auges. Bei einer einfachen, unabgeblendeten Landschaftslinse ist die freie Linsenöffnung die E. P. In einem zusammengesetzten photographischen Objektiv übernimmt gewöhnlich die Blende als eine „Aperturblende“ die kleinste körperliche Strahleneinengung. Die Eintrittspupille ist dann das von den Vorderlinsen des photographischen Objektivs entworfene virtuelle Bild der Blende, und die Austrittspupille ihr virtuelles Bild durch die Hinterlinsen. Eintritts- und Austrittspupille sind also virtuell, und die Eintrittspupille liegt in der Strahlenrichtung wie bei der Lupe hinter der Austrittspupille.

Kondensor. Ein für Beleuchtungseinrichtungen wichtiger Fall ist zu beachten, wenn man die Eintrittspupille des Auges an den Ort der Gesichtsfeldblende eines Fernrohres bringt, wenn also das Bild des Objektes nicht auf der Netzhaut des Auges, sondern in der Pupillenebene entworfen wird. Da die Dimensionen der Gesichtsfeldene so gewählt sind, daß innerhalb derselben die Abbildung jedes einzelnen Objektpunktes von der ganzen Objektivöffnung vermittelt wird, wird das Objektiv, welches durch die Augenlinse auf der Netzhaut abgebildet wird, ganz gleichmäßig hell erscheinen, falls ausschließlich vom Objekt kommende Strahlen in die E. P. eintreten. Wenn das beobachtete Objekt selbstleuchtend ist, z. B. der Faden einer Glühlampe, so sieht man nichts von ihrer Struktur, sondern die Objektivlinse erscheint bei der beschriebenen Stellung des Auges als eine blendend helle, gleichmäßig leuchtende Fläche.

Da die meisten für optische Messungen in Betracht kommenden Lichtquellen eine unregelmäßige Struktur haben, während andererseits alle polarimetrischen, photometrischen und mikroskopischen Messungen eine gleichmäßig leuchtende Fläche oder Untergrund erfordern, ist in der beschriebenen Anordnung eine bequeme Methode gegeben, eine flächenhaft gleichmäßig leuchtende Zwischenlichtquelle herzustellen. Man bildet die Lichtquelle durch eine Sammellinse, den „Kon-

densor“, nicht in dem zu vergrößerten Objekt ab, weil man dann die ganze Struktur der Lichtquelle (Gewebe des Auerstrumpfes, Glühfaden der elektrischen Lampen usw.) beobachten würde, sondern in der Eintrittspupille des Beobachtungsinstrumentes.

Bei **zusammengesetzten Instrumenten**, die häufig verwendet werden müssen (z. B. [Lichtquelle — Beleuchtungseinrichtung — Monochromator — Polarisationsapparat mit Beobachtungsfernrohr — Auge]), ist darauf zu achten, daß die optischen Achsen aller Teile zusammenfallen, und daß immer die Ebene der Austrittspupille des vorangehenden Teiles mit der Ebene der Eintrittspupille des folgenden zusammenfällt. Die Austrittspupille der ganzen Kombination ist also ein optisches Abbild der ersten Eintrittspupille, und damit das Gesichtsfeld gleichmäßig hell erleuchtet erscheint, muß die Lichtquelle selbst mit ihrer Struktur im Okularkreis scharf erscheinen, wenn man ihn mit einer kleinen Lupe beobachtet. Dagegen darf die Struktur des Objektes, welches auf der Netzhaut abgebildet werden soll, nicht in diesem Okularkreis erscheinen, sondern muß in der Ebene der Gesichtsfeldblende liegen. Die Lichtquelle selbst muß sich also in der Ebene der Eintrittspupille der ganzen Kombination befinden, und die Größe des reellen Abbildes der kleinsten körperlichen Blende in ihrer leuchtenden Oberfläche begrenzt die Größe des ausnutzbaren Teils derselben. Dies ist besonders für energetische Berechnungen zu berücksichtigen.

Strichmarken. In der Ebene der Gesichtsfeldblende sind auch alle die Teile anzubringen, welche zur genauen Einstellung und Messung erforderlich sind (Fadenkreuze, Strichmarken, Maßstäbe, Netze usw.). Man kann sich solche Marken selbst herstellen, indem man auf einen Silberspiegel auf Glas mit einem scharfen Messer feine Linien einritz und dieses „Negativ“ auf feinkörnigen Diapositivplatten kopiert. (Goldberg.) Selbstleuchtende Strichmarken erhält man nach Martens¹⁾ durch Einritzen mit dem Diamant auf Spiegelglasplatten, die vom polierten Rand aus erleuchtet werden, oder mit Gauß'schen Okularen (Kohlrausch, Prakt. Physik, S 281). Die Einstellung geschieht in allen Fällen so, daß zuerst mittels der verstellbaren Augenlinse des Okulars die Teilung für das Auge des Beobachters scharf eingestellt wird. Erst dann wird das Objekt mittels der Einstellvorrichtung des Instrumentes so abgebildet, daß es in derselben Gesichtsfeldebene wie die Teilung scharf erscheint. Man erkennt die Abwesenheit der Parallaxe daran, daß ein mit einem Objektpunkt zusammenfallender Punkt des

¹⁾ Zeitschr. f. Instrum. 17, 298 (1897), Freundlich, Stapelfeld, Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. 114, 195 (1925).

Maßstabes bei seitlicher Bewegung des Auges keine Verschiebung zeigt. Zum Schluß wird, wenn ein durchsichtiges Objekt durch ein Kon-

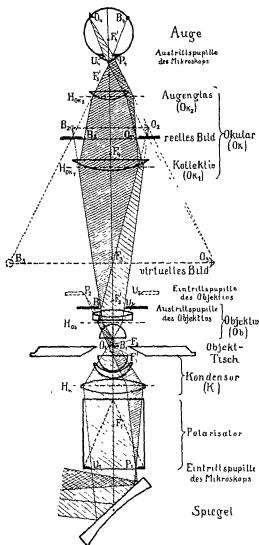


Fig. 478.

der verschiedenen Linsenkombinationen ist durch die Hauptebenen H , für den Kondensor, Objektiv und die beiden Okularlinsen idealisiert.

¹⁾ Entnommen aus Rosenbusch-Wulfig, Mikroskop. Physiographie

densorsystem gleichmäßig erleuchtet werden soll, dieses und die Lichtquelle so verändert, bis die Lichtquelle in der Austrittspupille des Okulars scharf erscheint.

Mikroskop. Der optische Strahlengang in einem Mikroskop, das einen Polarisator, einen dreiteiligen Kondensor, ein zweiteiliges Objektiv und ein zweiteiliges Okular enthält, ist in der Fig. 478¹⁾ schematisch dargestellt. Der Verlauf der Strahlen ist schon recht kompliziert, ist aber auf Grund des vorher Gesagten ohne weiteres klar. Auch in diesem Falle ist durch schräge Schraffierung die Abbildung des linken Objektrandes und des rechten Randes der Eintrittspupille getrennt kenntlich. Die Beleuchtung der Eintrittspupille des Mikroskops, die gleichzeitig die Eintrittspupille des Kondensors ist, mittels des Spiegels ist als gleichmäßig (durch eine größere Himmelsfläche) angenommen, und die optische Wirkung

Die Austrittspupille des Kondensors fällt mit der Eintrittspupille des Objektivs zusammen; diese ist virtuell, weil die körperliche Austrittspupille des Objektivs innerhalb der Brennweite liegt. Die Austrittspupille des Objektivs ist gleichzeitig die Eintrittspupille des Okulars, dessen Austrittspupille gleichzeitig die Austrittspupille des ganzen Mikroskops ist und mit der Augenpupille zusammenfällt. Wenn die Beleuchtungslichtquelle klein ist (Glühlampe), muß zur gleichmäßigen Beleuchtung des mikroskopischen Objektes ihr reelles, scharfes Bild mit einem Zusatzkondensor in der E. P. und A. P. des Mikroskops scharf abgebildet werden. (Näheres S. 739.)

Lage der Blenden, Filter usw. Die Lage der Pupillen im optischen Strahlengang gibt gleichzeitig auch die Stellung von Zusatzteilen an, durch welche das Gesichtsfeld in gleichmäßiger Weise verändert werden soll. In dem als Beispiel gezeichneten Mikroskop befindet sich der Polarisator an seiner richtigen Stelle in der Nähe der Eintrittspupille. Dasselbe gilt für Blenden, die eine gleichmäßige Verdunklung bewirken sollen (Aperturblenden), Lichtfilter, Keile, Beugungsspalte usw. Ihre Struktur erscheint ebenso wenig wie die Struktur der Lichtquelle in dem eigentlichen Objektbild, und es schadet daher nicht viel, wenn diese Teile kleine Fehler (Sprünge, Kratzer usw.) haben, die jedoch mit schwarzem Matlack überzogen werden müssen, um falsche Reflexe zu vermeiden. Die in den optischen Instrumenten häufig angebrachten inneren Rohrblenden dienen gleichfalls zur Abhaltung falschen Lichtes vom eigentlichen Objektbild.

Sammlung optischer Einzelteile. Auf weitere spezielle Anordnungen der Beleuchtungsinsen und Kondensoren soll bei der Beschreibung der einzelnen Instrumente hingewiesen werden. Um sie mit relativ einfachen Hilfsmitteln zu improvisieren und die Fähigkeiten der Instrumente möglichst vollständig auszunutzen, ist sehr zu empfehlen, eine möglichst große Linsensammlung anzulegen. Es genügen hierfür Brillengläser und andere einfache Sammel- und Zerstreuungslinsen mit verschiedenen Brennweiten. Sie sind in Rohrstücke zu fassen, die auf etwa 10 mm starke Rohre aufgeschraubt oder aufgelötet werden, welche in die „Reiter“ passen, die von den meisten optischen Firmen für diese Zwecke geliefert werden. Sie werden auf dreikantige Schienen aufgesetzt. Diese einfachen optischen Banke liefern gleichfalls die optischen Firmen. Einige Schienen von 1 und 0,5 Meter Länge sind für fast alle Zwecke ausreichend. Zur Aufstellung von Küvetten und Prismen sind runde und rechteckige Tischen verschiedener Größe sehr brauchbar, die in die Reiter oder Dreifuße eingesetzt werden. Einige gleichseitige Prismen von 3–4 cm

Höhe und 4 cm Seitenlänge aus Flintglas sind zur spektralen Vor-Reinigung des Lichtes in der Spektroskopie angenehm. Die Spalte schneidet man sich aus Blech oder Pappe. Außerdem sollte man einige Spiegel oder besser Reflexionsprismen zur Verfügung haben, um den Strahlenweg umzuleiten. Reflektierende Prismen (rechtwinklige Reflexionsprismen, Pentagonprismen [die leichter zu justieren sind]), Umkehrprismen ([B. Halle Nachf., Berlin-Steglitz] in verschiedenen Dimensionen) sind häufig in etwas angestoßenem Zustand, aus alten Heeresbeständen billig zu beschaffen. Dasselbe gilt für Linsen, Planplatten, Spiegel, Hohlspiegel und andere Glasteile, die häufig das optische Arbeiten sehr erleichtern. Die verletzten Stellen, welche natürlich nicht groß sein dürfen, werden mit schwarzem, mattem Lack überzogen.

Schließlich sind für Polarisationsversuche einige Polarisationsprismen erforderlich (Halle), welche mit Kork in Rohre gefaßt sind, die in weiteren auf den Reitern aufsetzbaren Rohren mit leichter Reibung drehbar sind. Die Reinigung der Flächen, welche mit der größten Sorgfalt zu geschehen hat, muß bei den sehr empfindlichen Kalkspatprismen mit besonders weichem Material ausgeführt werden.

Ablese- und Meßinstrumente. Zur genauen Ablesung geringer Niveaudifferenzen (z. B. bei Kathetometern und Kapillarelektrometern), der Ausschläge von Saitengalvanometern usw., geringer Abstände von Spektrallinien und der Stellung des Nonius bei feinen Längen- und Kreisteilungen verwendet man schwach vergrößerte Fernrohre, Mikroskope und Lupen. Wenn nur eine Teilung vergrößert abgelesen werden soll, ist es nicht erforderlich, eine Strichmarke in der Gesichtsfeldebene anzubringen. Dagegen ist dies nötig, wenn die Messung an einer Skala oder Trommelteilung am Ableseinstrument selbst auszuführen ist (Kathetometer). Bei den Meßmikroskopen und Komparatoren (Zeiß-Jena, Schuchardt und Schütte, Berlin, Fuß, Berlin-Steglitz, Hersteller von Mikroskopen) ist entweder das Objekt (die auszumessende Spektralplatte), der Mikroskoptubus oder eine Strichmarke im Okular durch eine sehr exakt geschnittene Schraubenspinde mit einer geteilten Meßtrommel senkrecht zur optischen Achse des Instrumentes verschiebbar. Dieser Teil ist sehr empfindlich und häufiger auf toten Gang zu prüfen. Jedenfalls mache man bei Differenzbestimmungen die beiden Einstellungen durch Bewegung der Schraube von derselben Seite aus. Objekte, die das ganze Gesichtsfeld ausfüllen, kann man mikroskopisch mit Okularskalen oder Okularmikrometern ohne Bezifferung ausmessen, die man mittels eines Objektmikrometers (1 mm in 0,01 mm geteilt) mit der bei der Messung verwendeten Optik eicht. Zur sicheren Vermeidung

dung der Parallaxe bringt man über dem Okular eine kleine Lochblende von 2 mm oder eine senkrecht zur Skala gerichtete Spaltblende an.

Für weniger exakte Messungen sind kleine, auf Glas geritzte Maßstäbe, die von den optischen Firmen geliefert und mit einer Lupe abgelesen werden, bequem, von denen man sich auf klaren Diapositivplatten einige Kopien anfertigt, die für laufende Arbeiten genau genug sind. Die Beleuchtung der auszumessenden Objekte darf nicht zu hell sein. Für Skalenablesungen bei Messungen im verdunkelten Raum muß die Beleuchtungsglühlampe gut abgeblendet sein und am besten die Skala indirekt nach diffuser Reflexion an einer geneigten matt-weißen Fläche erleuchten, um storende Metallreflexe zu vermeiden.

Winkelablenkungen an Galvanometern, Elektrometern, Glasfadenmanometern und anderen Instrumenten mit Spiegelablesung werden mit schwach vergrößernden Fernrohren mit Strichmarke gemessen. Hierbei wird die Skala, die vorteilhaft in Spiegelschrift beziffert ist, gut so beleuchtet, daß möglichst wenig direktes Licht ins Auge des Beobachters gelangt¹⁾. Bei Versuchen mit den sehr lichtempfindlichen lichtelektrischen Zellen ist die Abblendung besonders gut durchzuführen. Hier sind Faden-Elektrometer und -Galvanometer mit Skala im Ablesemikroskop, bei denen die Beleuchtungslichtquelle vollständig eingebaut ist, vorzuziehen.

Das Fernrohr mit der Strichmarke ist sehr stabil zu montieren. Bei der Einstellung wird zunächst das Fadenkreuz für das beobachtende Auge scharf eingestellt, dann sucht man den kleinen Spiegel des Instrumentes, der durch die Skalenbeleuchtung erleuchtet ist, und verkürzt schließlich das Fernrohr, bis die Skala scharf erscheint. Die Empfindlichkeit des Instrumentes gibt man für 1 m-Skalenabstand vom Spiegel an, doch kann man die Messung bei ruhiger Aufstellung der einzelnen Teile durch vergrößerten Abstand der Skala und entsprechend stärkere Fernrohrvergrößerung verfeinern. Noch größere Ablesegenauigkeit bis auf etwa 0,001 mm auf der Skala kann man nach Möbius²⁾ durch eine Interferenzmethode erreichen und dadurch die Empfindlichkeit normaler Galvanometer bei guter Ruhelage um etwa zwei Zehnerpotenzen erhöhen.

Bei größeren Messungen, speziell für Demonstrationszwecke, ist das Beobachten eines objektiven Lichtzeigers sehr bequem. Hierzu beleuchtet man den Spiegel mit einer kleinen Automobillampe mit ge-

¹⁾ Milchglasskalen mit Beleuchtungseinrichtung sind von den optischen und elektrischen Firmen zu beziehen.

²⁾ Phys. Zeitschr., 24, 21 (1923).

rader, senkrechter Leuchtspirale, die in einem Blech- oder Papprohr montiert ist, dessen Öffnung mit einer Linse von etwa 15 cm Brennweite verschlossen ist, so daß ein kleiner Scheinwerfer entsteht, der das Fadenbild nach Reflexion an den Galvanometerspiegel auf einer an der Wand angebrachten großen Skala entwirft.

An Instrumenten, bei denen der Ablesespiegel nicht an einem feinen Faden hängt und keine labile Nullage hat, lassen sich kleine Winkeländerungen mit dem Autokollimationsfernrohr von C. P. Goerz, Berlin-Friedenau, sehr genau ablesen, besonders wenn das Fernrohr mit dem Meßinstrument starr verbunden ist.

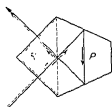


Fig. 479

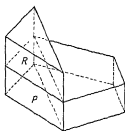


Fig. 480

Eine einfache und genaue Winkelablesung an fest aufstellbaren Instrumenten (Spektroskopen), die einen genauen Teilkreis ersetzen kann, ist durch Aufkitten der Prismencombination, Fig. 479 und 480 (B. Halle, Berlin-Steglitz¹⁾, auf den drehbaren Teil auszuführen. Man beobachtet gleichzeitig durch die beiden Prismen mit dem Auge oder mit einem Fernrohr ohne Fadenkreuz eine an der Wand befindliche beleuchtete Skala, über der ein senkrechter Draht oder der gerade Leuchtfaden einer Glühlampe angebracht ist. Bei der Drehung der Prismencombination bleibt das Bild des Drahtes oder Glühfadens im Pentagonenteil *P* unverändert, bildet also

eine feststehende Strichmarke, während sich in dem Reflexionsteil *R* des Doppelprismas die Skala an dieser Marke vorbeibewegt, oder umgekehrt.

Lichtquellen. Die für optische, physiko-chemische Messungen in Betracht kommenden Lichtquellen lassen sich nach ihrer Verwendungsart einteilen: in Lichtquellen 1. für Beleuchtung von Objekten und Beobachtungsfeldern und 2. zur Untersuchung von Strahlungsumwandlungen. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind ihre Intensität, ihr Spektrum und ihre zeitliche Konstanz.

Zeitliche Konstanz ist nicht erforderlich bei allen Beleuchtungslampen und bei Beobachtungsfeldern, die in allen Teilen durch dieselbe Lichtquelle beleuchtet werden. Hierzu gehören polarimetrische, „subjektiv“ photometrische, refraktometrische und interferometrische Ver-

¹⁾ Weigert u. Staude, Zeitschr. f. physik. Chemie (1925).

suche. Dagegen muß die Lichtquelle zeitlich möglichst konstant bei den „objektiven“ photometrischen Methoden sein, wo die zu vergleichenden Intensitäten nacheinander gemessen werden, bei quantitativen, energetischen Untersuchungen des Spektrums und langdauernden, photochemischen Messungen. Man muß sich in manchen Fällen, besonders wenn Funken als Lichtquellen benutzt werden, mit einer integralen Konstanz begnügen.

Die Möglichkeit, eine Lichtquelle stets wieder in derselben Intensität reproduzieren zu können, ist angenehm, aber nicht immer erforderlich. Dagegen unbedingt bei Lichtquellen, die als Normale dienen und beim Vergleich der Eigenschaften verschiedener Lichtquellen. Praktisch ist es möglich, auch mit nicht vollkommen konstanten Lichtquellen brauchbare quantitative Ergebnisse zu erhalten, wenn man sie in Intervallen, welche sich nach dem Grad der Inkonzanz richten, mit Normallampen vergleicht oder sie mittels photometrischer oder aktinometrischer Methoden indirekt an eine Normallichtquelle anschließt.

Normallampen. Die in Deutschland gebräuchliche Lichteinheit wird durch die Hefner-Altenecksche Amyl-Acetatlampe, die Hefnerkerze, dargestellt. Sie ist von den meisten optischen Werkstätten zu beziehen und wird von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeicht. Sie brennt mit einer Flammenhöhe von 40 mm, die mit einem Visier einzustellen ist, und muß beim Gebrauch gut vor Luftzug bewahrt werden. Näheres bei Liebenthal¹⁾ und Kohlrausch²⁾. Die Lichtstärke der Normalkerze ist etwas abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre und vom Luftdruck. Diese Unterschiede sind aber im allgemeinen zu vernachlässigen neben den Schwierigkeiten, die Lampe konstant in ihrer Höhe von 40 mm brennen zu lassen. Sie kommt bei modernen physiko-chemischen Versuchen weniger zur Bestimmung der Intensität der meist einfarbigen Lichtquellen, sondern mehr zur Eichung der Instrumente zur Messung der Strahlungsenergie in Frage. Sie strahlt nach Gerlach³⁾ bei richtigem Brennen auf eine 1 m entfernte senkrechte Fläche $0,0000225 \text{ cal/cm}^2/\text{sec}$.

Für Lichtmessungen ist häufig die Verwendung einer an die Hefnerkerze photometrisch angeschlossenen Kohlenfadenglühlampe als Zwischenlichtquelle bequem, die zunächst etwa 100 Brennstunden gebrannt haben muß, und dann mit konstanter Spannung, welche um etwa 10 % unterhalb ihrer eigentlichen Betriebsspannung liegt, sehr lange konstant brennt.

¹⁾ Praktische Photometrie 1907, S. 111

²⁾ Praktische Physik. 14. Aufl., S. 410

³⁾ Physik Zeitschr. 14, S. 577, 1913.

Beleuchtungslampen. Zur Beleuchtung mikroskopischer und photometrischer Objekte kommt entweder Tageslicht, Gasglühlicht, elektrisches Glüh- oder Bogenlicht in Frage. Unter den elektrischen Glühlampen sind zur Beleuchtung von Vergleichsfeldern solche mit kurzer, fast punktförmiger Leuchtspirale zu empfehlen (mit Kondensor), die für Spannungen bis 12 Volt als Automobilscheinwerferlampen überall erhältlich sind. Die Lampen mit gerader Leuchtspirale sind direkt als spaltförmige Lichtquelle in Monochromatoren zu verwenden. Das Licht kann durch eine Milchglasscheibe diffus gemacht werden. Brauchbar sind hierfür auch die Osram-Opallampen mit Milchglaskugel. Bei Verwendung des durchlässigeren Mattglases ist zu beachten, daß es keine gleichmäßige Zerstreuung des Lichtes bewirkt. Es ist zu prüfen, ob dieser Fehler die Beleuchtung nicht verschlechtert.

Kohlenbogen. Die stärkste künstliche Lichtquelle mit einem kontinuierlichen Spektrum ist die Kohlenbogenlampe. Die Konstanz während kurzer Zeiten ist nicht gut, da die Uhrwerke immer nur in größeren Zeitintervallen die Kohlen nachregulieren. Bei längeren Beobachtungen ist jedoch die integrale Konstanz und Reproduzierbarkeit der Strahlung bei konstanter Stromstärke, die mit dem Vorschaltwiderstand zu regulieren ist, im allgemeinen ziemlich gut. Für viele Zwecke genügen die gewöhnlichen Straßenbogenlampen mit Differentialregulierung, die häufig in alten Modellen billig zu haben sind, weil sie meistens jetzt durch die Flammenbogenlampen und Niträglühlampen ersetzt sind¹⁾. Die Kohlen sind gut zu zentrieren. Bequemer sind selbstregulierende Lampen mit horizontaler, positiver Kohle, unter denen die „Weule-Lampe“ von Zeiß, mit einer Stromstärke von etwa 5 Amp., zu empfehlen ist. Andere, auch größere Modelle sind bei den optischen und photographischen Firmen als Kinoprojektionslampen zu beziehen, doch muß darauf geachtet werden, daß die Bogenlampen mindestens mit der Stromstärke, für welche die Kohlen bestimmt sind, brennen, da sonst der weißglühende Kraterfleck in störender Weise um die Kohle herumwandert. Die Helligkeit des Kraters beträgt bei einer schwarzen Temperatur von 3500° etwa 180 HK/mm², hiernach kann man die ausgestrahlte Energie einigermaßen schätzen. Bogenlampen mit eingeschlossenem Bogen, die bei verminderter Luftzufuhr einen viel sparsameren Kohlenverbrauch haben, brennen nicht sehr konstant.

Als eine gute Lichtquelle ist die **Wolfram-Bogenlampe** oder Wolfram-Punkt Lampe (englische Bezeichnung *Pointilite-Lampe*), welche in Deutschland von der Osram-Gesellschaft hergestellt wird, zu empfehlen,

¹⁾ Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 301 (1903).

da sie eine praktisch vollkommen gleichmäßige Leuchtfläche von 1,2 mm Durchmesser für das kleine und bis 6 mm für die großen Modelle darstellt, die einer schwachen Temperatur von etwa 2500° entspricht. Über Konstanz und Lebensdauer liegen noch keine ausreichenden Erfahrungen vor. Bei zu starker Belastung färbt sich die Innenwand der Glaskugel durch Verstäubung der Kathode leicht dunkel.

Lichtquellen mit diskontinuierlichem Spektrum erzeugt man durch Einführen von Salzdämpfen in nichtleuchtende Flammen, mittels

Metallichtbogen, Funken und Entladungen in Vakuumröhren.

Die bequemste monochromatische

Lichtquelle ist die Natriumflamme.

Wo man nur eine mäßige

Stärke reinen Lichtes bedarf, wird

sie mittels eines Bunsenbrenners

hergestellt, in welchem Chlor-

natrium verdampft. Das Koch-

salz muß vor der Anwendung auf

Rotglut erhitzt werden, weil es

sonst infolge der Ausdehnung der

eingeschlossenen Mutterlauge zer-

springt. Man verwendet aus die-

sem Grunde häufig an Stelle des

Chlorids das Karbonat, Phosphat

und Hydroxyd. Zum Einführen

des Salzes kann man¹⁾ mit Vorteil

eine durchlochte Scheibe aus dün-

nem Asbestpapier verwenden. Das

mit einem Korkbohrer gebohrte Loch muß so groß sein, daß der äußere

Mantel der Flamme seinen Rand, der vorteilhaft etwas faserig ist, be-

spült. Um den Rand des Loches wird das Natriumsalz aufgestreut, wel-

ches schmilzt, sich kapillar in das Asbestpapier hineinzieht und ver-

dampft. Die Asbestpapierscheibe liegt auf einer mit größerem Loch

versehenen Asbestpappenplatte auf, die von drei Drähten getragen wird.

Diese sind an einer Hülse befestigt, die auf dem Brennerrohr sitzt (Fig. 481).

Einen sehr brauchbaren Natriumbrenner, der eine breite Flamme hat, in

welche das Salz mittels eines getränkten Bimssteinstückchens eingeführt

wird, stellt Zeiß her (Fig. 482). Andere Spektrallampen²⁾ sowie eine An-

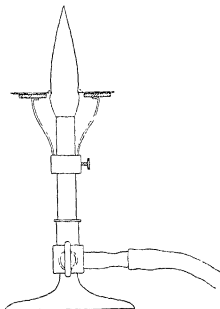


Fig. 481.

¹⁾ Nach Reed, Zeitschr. f. Instrum. 12, 165 (1895).

²⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 30, 704 u. 835 (1906).

ordnung zum kontinuierlichen Einführen der Salzlösungen in die Flamme bei Manley¹⁾.

In sehr einfacher Weise kann man die Zerstäubung der Salzlosung durch entwickelten Wasserstoff bewirken, wenn man sie mit etwas verkupferten Zink und Salzsäure in den gläsernen Zerstäuber (Fig. 483) gibt, den man über den Brenner steckt²⁾. Sehr intensive Flammen erhält man durch Einführen der Salze in die Geblase- oder Knallgasflamme (Beckmann³⁾. Wood⁴⁾ schlägt vor, mit einem Drahtnetz ein Stückchen von einem Auerstrumpf mit einigen Körnern Kochsalz in eine gewöhnliche Bunsenflamme zu bringen; die Natriumlinien erscheinen dann, allerdings nur für kurze Zeit, so hell wie in der Knallgasflamme. Rotes und grünes Licht erhält man auf gleiche Weise mit Lithium- oder Thalliumsalzen. Letztere sind giftig und dürfen nur unter dem Abzuge erhitzt werden.

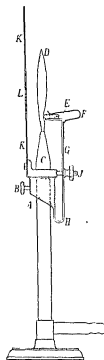


Fig. 482.

Vakuumlichtbogen sind neben den gefärbten Flammen die bequemsten diskontinuierlichen Lichtquellen. Unter diesen hat der Quecksilberlichtbogen in Quarzbrennern bei weitem die größte Bedeutung, weil er eine auch für den Ungeübten fast so bequem zu handhabende Lichtquelle wie Kohlebogen und Glühlampen darstellt. Sein großer Vor-

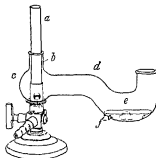


Fig. 483.

teil vor fast allen anderen Lichtquellen, die ihn besonders für quantitative photochemische Versuche geeignet macht, ist 1. die Möglichkeit, ihn ohne weitere Wartung (die Quecksilberelektroden bleiben unverändert) selbst wochenlang brennen zu lassen, 2. seine gute zeitliche Konstanz, 3. der Reichtum an ultravioletten Strahlen und 4. die leichte Isolierung einzelner intensiver Liniengruppen durch einfache Lichtfilter. Heraeus und die Quarzlampengesellschaft in Hanau liefern Quarz-

¹⁾ Physik. Ber. 5, 472 (1924).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 641 (1907).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 340 (1900).

⁴⁾ Researches in Physical. Optics II, S. 154 (1919).

brenner in verschiedenen Formen für Gleich- und Wechselstrom¹⁾. Für Laboratoriumszwecke werden von der ersten Firma Brenner auf bequemen Stativen montiert (Fig. 484), welche in senkrechter und horizontaler Stellung gebraucht werden können. Das eigentliche Brennerrohr ist an der einen Seite flachgedrückt, um die Strahlung auch in der Längsrichtung austreten zu lassen. Die Zündung erfolgt durch Kippen, bis das Quecksilber an den beiden Elektrodengefäßen zusammenläuft, und Zurückkippen, wobei sich der Bogen bildet. Die normalen Quarzbrennerrohre haben auf der Kathodenseite (— Pol) eine engere Einschnürung, in der der Meniskus des Quecksilbers während des Brennens verbleiben muß, was durch die Kuhlbleche an den Elektrodengefäßen erreicht wird. Die unbedingt erforderliche richtige Schaltung erkennt man an dem tanzenden, intensiv leuchtenden Kathodenfleck in dieser Kapillare. Die Brenner müssen mit Vorschaltwiderstand gebrannt werden, der so einzuregulieren ist, daß bei der Zündung nicht mehr als 6 Amp. hindurchgehen. Die Klemmspannung gleich nach der Zündung beträgt nur etwa 20–30 Volt, und der Lichtbogen erfüllt das ganze Brennerrohr (Fig. 1 der Tafel). Sie steigt bei allmählicher Erwärmung der Elektrodengefäße bis etwa 70 Volt für den 110-Volt-Brenner, und bis etwa 150 Volt für den 220-Volt-Brenner, und die Stromstärke sinkt auf 3–4 Amp. Hierbei zieht sich der Bogen zu einem schmalen, intensiv leuchtenden Faden zusammen (Fig. 2 der Tafel), den man mit einem beliebigen, dunkelgefärbten Glas beobachten kann. Der Vorschaltwiderstand muß beim Einbrennen der Lampe allmählich so reguliert werden, daß er beim Dauerbetrieb den Rest der Spannung mit übernimmt. Bei sorgfältiger Behandlung haben die Quarzbrenner eine Lebensdauer von vielen tausend Brennstunden. Nach etwa 1000 Stunden fängt das Quarzrohr an, sich etwas dunkel zu färben, wodurch besonders die Ausbeute an ultravioletten Strahlen wesentlich verringert wird. Für das sichtbare Spektrum sind sie aber noch weiter brauchbar. Heraeus und Huguershoff übernehmen

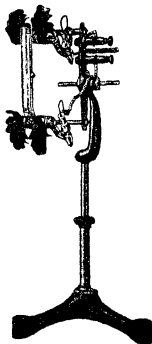


Fig. 484

¹⁾ Für Wechselstrom auch Huguershoff-Leipzig. Vgl. auch Harming-ton, Phys. Ber. 6, 932 (1925).

die Regenerierung dunkel gewordener Quarzrohre zu einem niedrigen Preise. Näheres bei Küch und Retschinski¹⁾ und in den Gebrauchsanweisungen von Heraeus.

Vor der Benutzung muß das Brennerrohr mit etwas Alkohol gereinigt werden, da es durch eingebrannte Staubteilchen vorzeitig verschlechtert wird. Falls durch einen Stromstoß die Lampe verlöscht, soll sie erst nach fast vollständiger Abkühlung wieder gezündet werden. Wegen der starken physiologischen Wirkung der ultravioletten Strahlen auf Augen und Haut muß die Lampe in einem Gehäuse oder in einem Abzug brennen. Jedenfalls hüte man sich auch nur bei kurzen Beobachtungen, ohne einen Glasschutz den Brenner zu betrachten, da schon nach wenigen Sekunden schmerzhaftige Augenentzündungen entstehen können.

Die Konstanz des Brenners ist bei konstant gehaltener Spannung an den Elektroden, besonders wenn er mit einer eigenen Akkumulatorenbatterie gespeist wird, und wenn er so eingebaut ist, daß die Temperatur in seiner Umgebung stationär bleibt, zeitlich recht gut. Man kann mit einer Intensitätsschwankung von etwa 10–20 % rechnen. Das Spektrum der Quecksilberlinien ist in Fig. 3 der Tafel wiedergegeben. Die wichtigsten Liniengruppen, welche sich leicht mit Filtern isolieren lassen, sind die gelbe bei 577/79, grüne bei 546, blaue bei 435/36, violette bei 405/11 und die ultraviolette Gruppe bei 366 m μ , die auch noch durch gewöhnliches Glas hindurchgehen. Die kurzwelligeren Spektralgebiete, unter denen besonders die Gruppe bei 313, 303 und 254 m μ wichtig sind, werden nur durch Quarz ohne wesentliche Schwächung hindurchgelassen. Die „Uviolampen“ von Schott und Gen., Jena, erlauben wegen der langen Uviolglasröhren bei der Beleuchtung optischer Instrumente nur eine ungünstige Lichtausbeute²⁾.

Um die Lucken besonders im sichtbaren Spektralgebiet mit starken Linien auszufüllen, werden von Heraeus Quarz-Amalgamlampen hergestellt, welche neben den Hg-Linien noch Zink, Cadmium, Blei und Wismutlinien zeigen. Besonders die Zink-Cadmium-Amalgamlampen sind zu empfehlen. Die Brenner zeigen aber für die Amalgamlinien keine so gute Konstanz wie für die Quecksilberlinien. Sie sind für photometrische und polarimetrische Messungen, sowie zur Eichung von Spektroskopskalen geeignet. Ihr Spektrum ist in Fig. 3 der Tafel wiedergegeben.

Die wichtige Resonanzlinie des Quecksilbers bei 253,6 m μ wird in großer Intensität nur von dem kalten Quecksilberdampf ausgestrahlt.

¹⁾ Ann. d. Physik 20, 563 (1906).

²⁾ Anweisung zur einfachen Herstellung von Glas-Quecksilberlampen bei Wood, Physical Optics, New York 1919, S. 14.

Erläuterungen zu den Tafeln II und III zum Kapitel XXII: „Optische Messungen“

Fig. 1 (zu S. 687) Quarz-Quecksilberbrenner unmittelbar nach der Zündung. Der Lichtbogen erfüllt das ganze Quarzrohr (nach Küch und Reischinsky)

Fig. 2. Dasselbe nach längerer Brenndauer, erhitzte Elektrodengefäße. Hg-Dampf unter hohem Druck.

Fig. 3 (zu S. 688). Spektrum der Quarz-Quecksilberlampe bei kurzer Brenndauer und der Zink-Cadmium-Amalgamlampe mit dem großen Quarzspektrographen von Hilger, London. Die langen Linien sind die Hg-Linien, die kurzen einige Bogenlinien des Cadmiums und Zinks. Über dem Spektrogramm ist eine Wellenlangenskala (in $m\mu$) gedruckt, mit der man sich an Hand der folgenden Tabelle über die Lage der einzelnen Linien orientieren kann. Die in der Tabelle angegebenen roten Linien sind im Spektrogramm nicht enthalten. Die starken Linien sind in der Tabelle *kursiv*, die sehr starken fett gedruckt. Zusammengehörige Gruppen, die im Spektrogramm nicht getrennt erscheinen, sind durch Klammern bezeichnet

Sichtbares				Ultraviolettes Spektralgebiet					
Farbe	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd	Zn	Hg	Cd	Zn
Rot		6439		4983				3303	2752
			6364	3906				3282	2701
	6235			3860			3261		
	6125			3821			3253		2675
	6074			3801		3132			2652
Gelb	5790			3770		3126			2610
	5769			3704				3072	2625
Grün	5461			3663		3027			2604
		5086		3655		3022			2576
	4916			3650			2982		2536
		4800	4810		3616		2967		2482
Blau			4722	3593			2925		2464
		4678	4680	3561			2897		2411
	4358			3544			2881		2399
	4348			3524			2857		2358
	4339				3467			2836	
Violett	4108				3403		2820 ¹⁾		2289
	4078			3390			2806		2265 ²⁾
	4047			3341	3345		2764		
							2760		

¹⁾ Funklinie²⁾

²⁾ Funklinie Cd +

Fig. 4 (zu S. 689). Spektren des Eisenbogens (Nr. 1 und 2) und des kondensierten Eisenfunken (3 und 4) mit Wellenlängenskala im großen Quarzspektrograph von Hilger. Nr. 1 und 2 sind mit 2 und 10 Sekunden Expositionszeit ohne Kondensor (vgl. S. 700), Nr. 3 mit, Nr. 4 ohne Kondensor mit 10 Sekunden Expositionszeit aufgenommen. Die Orientierung im Fe-Bogenspektrum ist durch den Vergleich mit der Schaeferschen Wellenlängenplatte möglich (S. 704). Als Bezugslinie zum Anlegen einer Wellenlängenskala ist die charakteristische Kante bei $263,5\text{ m}\mu$ bei nicht zu stark geschwärzten Negativen brauchbar. Die Orientierung im Eisenfunken (vgl. auch Fig. 7 und 8) ist leichter als beim Bogen durch die charakteristische Doppellinie bei $266,6\text{ m}\mu$ und die im 3. Spektrum sehr deutliche Linie bei $500,0\text{ m}\mu$.

Fig. 5. Spektrum der Quarz-Quecksilberlampe nach längerer Brenndauer mit heißen Elektroden. Es entsteht der für Absorptionsspektren brauchbare kontinuierliche Grund im Ultraviolett (vgl. S. 690, 722).

Fig. 6 (zu S. 716). Absorptionsspektrum einer wäßrigen Fluorescein-Kalium-Lösung nach Uhler und Wood (l. c.) mit einer Quarz-Keilkuvette. Konzentration: $2,67\text{ g/Liter}$; Keilwinkel: $31,2'$. Dies entspricht einer maximalen Schichtdicke der Kuvette von $0,49\text{ mm}$. Vollkommen durchlässig von $330-143\text{ m}\mu$. Maximum der Absorption bei $493\text{ m}\mu$ (nach U. u. W.).

Fig. 7 (zu S. 720). Absorptionsspektrum einer wäßrigen KNO_3 -Lösung nach der Hattlev-Baly-Methode. Zum Anlegen der Wellenlängenskala auch in den unteren Spektren bei starker Absorption ist bei der Doppellinie $266,6\text{ m}\mu$ die Schicht mit einem scharfen Messer durchritzt (durch die beiden Pfeile gekennzeichnet). Die Konzentrationen betragen $0,3$ und 3 „ , die Schichtdicken wachsen nach den Angaben an der Seite annähernd logarithmisch. Das Minimum der Absorption läßt sich wegen der Ungleichmäßigkeit der Linien in diesem Gebiet nicht genau angehen.

Fig. 8 (zu S. 722). Absorptionsspektrum der Harnsäure nach Judd-Lewis (Trans. Chem. Soc. 115, 312, 1919, reproduziert nach der Lichtdrucktafel in „Optical Methods in Control and Research Laboratories“ 1923, herausgegeben von Adam Hilger, London). Aufgenommen mit Fe-Funken mit einem Sektor-Spektrophotometer von Hilger mit einkopierter Wellenlängenskala. Die Linien, welche in je zwei Vergleichsspektren gleich stark geschwärzt sind, sind durch Punkte bezeichnet. Die Figur ist ein Beispiel für sämtliche auf S. 721 genannten quantitativen Methoden der Spektralphotometrie im Ultraviolett unter Verwendung von Vergleichsspektren.

Das Brennerrohr muß durch Anblasen mit Gebläseluft oder durch Wasserkühlung in einem Quarzzyylinder dauernd gekühlt und der Bogen durch einen Elektromagneten gegen die Vorderwand des Brennerrohrs ange-
druckt werden¹⁾).

Eisenbogenlampe. Für spektrographische Aufnahmen ist der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden aus gewöhnlichem Schmiedeeisen von 5 bis 7 mm Stärke eine bequeme Lichtquelle. Der Reichtum an ultravioletten Linien (vgl. das Spektrum, Fig. 4 der Tafel) ist sehr groß, der Bogen brennt aber recht inkonstant. Die normale Bogenlänge beträgt etwa 6 mm und die Stromstärke 5–6 Amp. Der Lichtpunkt muß durch Nachregulieren der Elektroden an seinem Ort erhalten werden, was durch Projektion auf einen weißen Schirm mit einer einfachen Sammellinse und Einstellen auf die unveränderte Lage dieses Bildes leicht erreicht werden kann. Eine einfache, selbstregulierende Fe-Lampe bei Andrich und Le Blanc²⁾).

Eine Cadmiumlampe, welche im Rot bei 643,8, im Grün bei 508,6 und Blau bei 480 praktisch reines Licht liefert, empfiehlt Lowry³⁾.

Durch Aushöhlen der Achse der positiven Kohle einer gewöhnlichen Kohlenbogenlampe und Ausstopfen der Höhlung mit einem „Docht“, welcher ein Metallsalz mit charakteristischen hellen Linien enthält, kann man diese im Bogenspektrum sehr intensiv erhalten. Die Natriumlinie erhält man nach Lowry⁴⁾ besonders bequem, wenn man in den ausgehöhlten Kohlen einen dünnen Glasfaden anbringt.

Funken. Elektrische Funken werden als Lichtquellen für das Ultraviolett meist als Kondensatorfunken mit Flaschen- oder Plattenkondensatoren verwendet. Für photochemische Zwecke kommen hier besonders die Funken zwischen Zink-, Aluminium- und Magnesiumelektroden in Betracht, weil diese einige sehr starke Liniengruppen enthalten, die im Spektrum so weit auseinanderstehen, daß sie leicht mit weitgeöffneten Monochromatorspalten isoliert werden können. Um die für photochemische Zwecke notwendige große Energie mit diesem Funken zu erreichen, sind sehr starke Induktoren oder transformierter Wechselstrom erforderlich (E. Warburg⁵⁾, Andrich und Le Blanc und Andrich⁶⁾). Wenn die

¹⁾ Wood, Res. in Phys. Opt. 1919, II, S. 119; cit. nach Kerschbaum, Electrician, London 72, 1074; 1914; — Cario u. Franck, Zeitschr. f. Physik 17, 205 (1923).

²⁾ Zeitschr. f. wiss. Phot. 15, 185 (1913).

³⁾ Trans. Faraday Soc. 1914. Vol. X, Part. I.

⁴⁾ Phil. Trans. 1913; A. S. 212.

⁵⁾ Berl. Akad.-Ber. 1911; 747.

⁶⁾ L. c. 185 (1913).

Untersuchung des Funkenspektrums selbst das Problem ist, lassen sich keine allgemeine Regeln für die Erzeugung der Spektren geben, da sie je nach der Erregungsart verschieden sind¹⁾.

Zur Untersuchung von Absorptionsspektren im kurzwelligen Spektralgebiet kommt es darauf an, die Linien möglichst zahlreich und gleichmäßig über das ganze Ultraviolett verteilt zu haben. Hierfür ist außer dem Eisenbogen auch der Fe-Funken geeignet (Fig. 4 der Tafel). Wegen der großen Empfindlichkeit der photographischen Platten kommt man hier meistens schon mit mittelgroßen Röntgeninduktoren aus, die am besten mit einem rotierenden Quecksilberunterbrecher (Leuchtgasunterbrecher sind vorzuziehen) betrieben werden. Der Unterbrecherfunken muß durch einen parallel zum Unterbrecher zu schaltenden Kondensator, der meistens mit dem Induktor verbunden ist, gelöscht werden. Besonders vorteilhaft ist eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Grund, um auch ganz feine Absorptionslinien und Bänder untersuchen zu können. Die Anordnung hierfür ist bei Henri²⁾ beschrieben, der einen Aluminiumfunken unter Wasser erzeugt, wodurch ein weit ins Ultraviolett reichendes, kontinuierliches Spektrum erzeugt wird, und bei Gerlach und Koch³⁾, die einen dünnen Metalldraht mit einer hohen Spannung zerstauben. Winther⁴⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Strahlung der Quecksilberlampe, wenn sie bei hoher Temperatur brennt, neben dem Linienspektrum einen für spektrophotometrische Aufnahmen sehr geeigneten kontinuierlichen Grund im ganzen Ultraviolett enthält (Fig. 5 der Tafel). Es ist dies wohl die bequemste Methode zur Erhaltung eines kontinuierlichen Grundes, neben dem die intensiveren Linien nicht sehr stören. Das ganz kontinuierliche Spektrum weißglühender Nernst- und Nitalampen kommt im Ultraviolett nur bis etwa 300 $m\mu$ in Betracht.

Die folgende Tabelle enthält die für optische Messungen in Betracht kommenden monochromatischen Lichtquellen, nebst Angabe der leicht isolierbaren Spektralgebiete.

Farbe	λ ($m\mu$)	Metall	Lichtquelle
Rot	670,8	Li	Flamme, Dochtkohle
	643,8	Cd	Cd-Bogen; Cd-Amalgam-Lampe
	636,4	Zn	Zn-Amalg.-Lampe

¹⁾ Vgl. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschw. 1913.

²⁾ Physik. Zeitschr. 14, 516 (1913). J. de Phys. et le Rad. (6), 3, 182 (1922)

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 55, 696 (1922).

⁴⁾ Zeitschr. f. wiss. Phot. 22, 34 (1922).

Farbe	λ (m μ)	Metall	Lichtquelle
Gelb	589,3 577/79	Na Hg	Flamme, Dochkohle Hg-Bogen
Grün	546,1 535 508	Hg Tl Cd	Hg-Bogen Flamme, Dochkohle Cd-Bogen; Cd-Amalgam-Lampe
Hellblau	480,0, 467,8 481,1, 472,2 468, 0	Cd Zn	Zn-Cd Amalg -Lampe
Dunkelblau Violett	434—436 405—411	Hg Hg	Hg-Lampe Hg-Lampe
Ultraviolett	365—366 313 303 280, 285, 292 253,6 241, 250, 256, 261 203, 206, 200, 210, 214	Hg Hg Hg Mg ¹ Hg Zn ¹ Zn ¹	Hg-Quarzlampe Hg-Quarzlampe Hg-Quarzlampe Mg-Funken Hg-Quarzlampe Zn-Funken Zn-Funken

Lichtfilter und Strahlenfilter sind bei den meisten optischen Methoden unentbehrlich. Sie sind in vielen Fällen ein bequemes und wohlfeiles, häufig sogar das einzig brauchbare Hilfsmittel, das gemischte Licht der Lichtquelle spektral zu reinigen. Sie sollen möglichst den optischen Strahlengang der gesamten Anordnung nicht stören und keine unerwünschte Linsenwirkung ausüben. Man bringt die Filter am besten in der Nähe der Pupillen an, da sie dann in der Gesichtsfeldebene nicht abgebildet werden, schaden kleine Fehler nicht viel. Die Lage der Pupillen muß man nach S. 673 ermitteln. Man unterscheidet Flüssigkeitsfilter und Trockenfilter. Die ersten sind sehr leicht zu variieren und den speziellen Zwecken anzupassen, sind aber im Gebrauch wegen der Zerbrechlichkeit der Küvetten häufig nicht angenehm. Für transportable, optische Instrumente kommen nur Trockenfilter in Frage.

Filtergefäße. Als Gefäße für Flüssigkeitsfilter sind die Leyboldschen Tröge überall im Handel zu haben. Sie sind in der Hitze mit einer Emaillemasse verkittet und für alle Flüssigkeiten zu verwenden.

¹⁾ Vgl. E. Warburg, Berl. Ak.-Ber. 1918, 308.

Sie werden oft als planparallel beschrieben, können aber als Massenfabrikat auf diese Eigenschaft keinen Anspruch machen und zeigen häufig Dickenunterschiede von mehr als 1 mm. Für ihre Verwendung als Filterküvetten stört das nicht viel, wenn sie sich an der richtigen Stelle im Strahlengang befinden. Dagegen müssen sie bei Absorptionsmes-



Fig. 485

sungen mit Vorsicht benutzt und vorher genau ausgemessen werden. Die Tröge sind sehr empfindlich gegen leichte Stöße (Umfallen), und es ist deshalb, besonders bei solchen mit einer schmalen Grundfläche, vorteilhaft, sie mit Klebwachs auf eine größere Glasplatte zu kitten, auf der sie sicher stehen, oder sich kleine Gestelle aus Blech oder Pappe anzufertigen. Sie dürfen mit Bichromat nur kurz gereinigt werden, da es den Kitt zerstört. Ebenso sind sie gegen oxydierende Gase, wie Chlor und Brom, nicht lange haltbar. Filterlösungen, besonders konzentrierte Lösungen anorganischer Salze, müssen nach der Benutzung sofort aus den Leyboldschen Küvetten entleert werden, da sie beim Auskristallisieren leicht die Fugen sprengen können. Farbstoffreste, welche oft hartnäckig in den Fugen verbleiben, kann man in einigen Fällen mit Alkohol leichter entfernen als mit Wasser. Im unbenutzten Zustand bewahrt man die Küvetten gut gereinigt trocken oder unter Wasser auf.

Man kann sich kleine Filtergefäße und Absorptionsküvetten selbst herstellen. Hierzu biegt man einen Glasstab in die gewünschte Form,

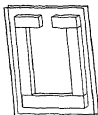


Fig. 486.

kittet ihn flach auf eine Platte, die als Handhabe dient (ein ebenes Brettchen), und schleift zunächst die eine Seite mit Smirgel auf einer Platte von Gußeisen an. Hat man eine zusammenhängende Schlißfläche erreicht, so wird der Glasstab abgelöst, mit der geschliffenen Seite an den Träger gekittet und an der anderen Seite ebenso abgeschliffen. Nun wird der fertige Rahmen zwischen zwei ebene Glasplatten, am besten dünnes Spiegelglas¹⁾ gelegt, das Ganze durch

eine federnde Zange zusammengehalten und vorsichtig erwärmt, bis Siegellack darauf augenblicklich schmilzt. Man fährt nun mit einem dünnen Stück weißen Siegellacks die Fugen von außen entlang, wobei der schmelzende Lack sich sofort kapillar in die Fugen zieht, ohne daß ein Überschuß ins Innere tritt, und läßt, nachdem alle Fugen sich fehlerfrei gefüllt haben, erkalten. Fig. 485 zeigt eine derartige Zelle. Sie

¹⁾ Deutsche Spiegelglas A.-G. Freden a. d. Leine.

wird mit einer feinen Pipette gefüllt und kann ohne besondere Vorsicht gehandhabt werden, da die Flüssigkeit nicht aus der engen Öffnung ausfließt. Rascher, aber nicht ganz so sauber, kann man auch größere Absorptionsgefäße herstellen, wenn man an Stelle des abgeschliffenen Glasrings einzelne Glasstreifen nimmt (Fig. 486). Weitere Kiste S. 156. Bei Benutzung von organischen Flüssigkeiten kittet man die Gefäße mit Fischleim (Syndetikon) oder einem Brei aus Zinkoxyd und Wasserglas. Die Randrinne gießt man zur vollständigen Dichtung noch mit Piccin aus. Angaben zur Herstellung sehr dünner Flüssigkeitsschichten bekannter Dicke bei Söderborg¹⁾. Wenn es sich um Flüssigkeiten oder Gase handelt, die die normalen Kiste angreifen, müssen besondere Dichtungsmittel verwendet werden. Für Chlorgefäße eignet sich das perchlorierte Naphthalin „Perna“ (Auergesellschaft, Berlin) und auch ein Gemisch von einem Teil weißen Wachs und einem Teil Kolophonium. Von starkem Alkali werden alle Kiste angegriffen.

Weite Rohre mit aufgeschmolzenen geschliffenen Abschlußplatten für Filtergefäße und andere Zwecke werden von Schott u. Gen., Jena, hergestellt. Im Laboratorium läßt sich das Verschmelzen von Rohren mit ebenen Platten nur mit Quarzglas leicht ausführen, indem man die Ränder mit dem Knallgasgebläse verschmilzt. Das Rohr kann hier aus dem billigeren trüben Quarzglas bestehen. Bergkristallplatten zerspringen beim Aufschmelzen. Schließlich kann man auch kittlose Filtergefäße, an die keine besonderen optischen Anforderungen gestellt werden, aus flachen Flaschen oder dosenförmigen Glasgefäßen herstellen, die man in ein größeres mit Platten verschlossenes Wassergefäß hineinhängen muß, um die Fehler der optisch schlechten Flaschenoberfläche zu vermindern.

Zur Abhaltung der unerwünschten Wärmestrahlen der Lichtquellen sind häufig dicke Wasserschichten im Strahlengang erforderlich. Man läßt sich am besten vom Klempner Blechkästen mit Röhren zum Durchfluß des Wassers machen, die mit dicken Spiegelglasplatten verschlossen sind. Sehr dicke Wasserschichten kann man mit den gewöhnlichen Aquariumströgen herstellen, wenn man auf die beiden gegenüberliegenden Glaswände außen an den Stellen, wo die Strahlung hindurchtritt, Glasscheiben in der Art der Fig. 486 ankittet. Man stellt dadurch zwei Küvetten von etwa 5 mm Dicke her, die dauernd mit Wasser gefüllt bleiben müssen. Den Wasserabfluß besorgt ein Heber mit konstantem Niveau (vgl. Kap. 5). Filtergefäße aus Porzellan mit Gummidichtung für die Abschlußplatten liefert Zeiß in Jena.

¹⁾ Ann. d. Physik 41, 387 (1913); Wahl, Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 10 (1913), Henri, Journ. de Phys. et le Rad 3, 183 (1922).

Absorptions- und Filtergefäße mit aufschraubbaren Verschlußplatten, auch für variable Schichtdicken, stellen die meisten optischen Firmen als Präzisionsküvetten her¹⁾. Gleichfalls für variable Schichtdicken einstellbar ist das für spektrographische Messungen viel verwendete Balyrohr²⁾, Fig. 487, das aus zwei mittels eines Gummischlauches bei D flüssigkeitsdicht ineinander verschiebbaren Glasröhren besteht, auf denen Quarzplatten je nach dem Lösungsmittel mit weißem Siegelack (für



Fig. 487.

Wasser) oder Syndetikon (für organische Lösungsmittel) aufgekittet sind. Die Schichtdicke wird an einer am weiten Rohr angeätzten Teilung linear oder logarithmisch abgelesen. (A. Hilger, London; Zeiß; R. Goetze, Leipzig, und andere Glasblasereien).

Die **Farbstoffe für Filterzwecke** müssen möglichst lichtecht

sein, da die Filter häufig in unmittelbarer Nähe der Lichtquelle angebracht werden (Filterrot, -grün, -blau, -blaugrün usw. bei Höchst). Die richtige Konzentration der gefärbten Lösung für die gewünschte Filterwirkung ermittelt man empirisch oder nach Hübl³⁾ aus dem Extinktionsspektrum (Landolt-Börnstein 1924, S. 902).

Unter den **Trockenfiltern** sind nur farbige Glasplatten praktisch vollkommen lichtecht. Es ist vorteilhaft, eine möglichst große Sammlung gewöhnlicher Buntgläser zu besitzen. Optische Farbgläser mit gut definierten Absorptionseigenschaften liefern Schott u. Gen., Jena, allerdings nur in unbearbeiteten Stücken. Darunter ein Gelbglas von der Farbe des Kaliumchromats, das sonst schwer im Handel erhältlich ist. Bei Kombination mehrerer Gläser als Lichtfilter stellt man sie, um Reflexionsverluste an den Glasflächen zu vermeiden, alle in eine Küvette mit Wasser oder besser Xylol ein.

In unbegrenzter Variation kann man sich Trockenfilter durch Übergießen von farblosen Glasplatten mit gefärbter Gelatine herstellen (Anleitung bei Hübl, l. c., mit Angaben über systematische Einstellung der Farbdichte, und in den Anweisungen der Hoechst Farbwerke). Einfacher kann man sich Gelatinefilter herstellen, indem man ausfixierte photographische Trockenplatten oder unbrauchbare Negative, die man mit einem photographischen Abschwächer (Farmerscher Abschwächer, Permanganat) vom Silber befreit hat, in einer wasserigen Farbstoff-

¹⁾ Quarzkammer für Kardioid-Ultramikroskopie von Zeiß-Jena.

²⁾ Baly und Desch, Soc 85, 1039 (1904).

³⁾ Die photograph. Lichtfilter. Halle 1910

lösung badet. Es ist aber schwierig, die Farbwirkung im voraus zu bestimmen. Klare Gelatineplatten sind sehr geeignet zur Herstellung von schwarzen und farbigen Zeichnungen für Projektionen. Schwarze Auszuchtusche haftet besser an sauberen Glasoberflächen. Dünne Gelatinefolien stellt man sich durch Gießen der 6%igen Gelatinefarbstofflösung auf nivellierten, gut gereinigten Platten her, welche vorher mit einem Unterguß von 4%igem Kollodium versehen waren. Nach dem Trocknen der Gelatineschicht wird, um glatte Folien zu erhalten, eine zweite Kollodiumschicht darübergegossen. Nach dem vollständigen Trocknen wird die Folie durch scharfe Messerschnitte an den Randern vom Glase abgelöst.

Gelatinefilter können in verschiedensten Färbungen von der Lichtfilterfabrik „Lifa“ in Augsburg und durch die Kodak-Co, London („Wratten-Light-Filters“), bezogen werden. Sie sind im allgemeinen nicht sehr lichtecht. Filter für Polarisationsversuche bei Landolt¹⁾, Winther²⁾, Großmann und Wreschner³⁾, zum Ausfiltern der einzelnen Hg-Linien bei Winther⁴⁾, Wood⁵⁾, Andrich und Le Blanc, l. c., Oldenberg⁶⁾.

Schnell kann man sich Lichtfilter, die allerdings noch unechter sind als die Gelatinefilter, aus trockenen Kollodiumplatten herstellen, die mit einer alkoholischen konzentrierten Farbstofflösung übergossen werden. Die Lösung wird je nach der gewünschten Intensität der Färbung länger oder kurzer auf der Platte belassen und dann abgeschleudert.

Für viele photometrische Zwecke ist es erwünscht, Filter mit allmählich in einer Richtung verlaufender Farbdichte zur Verfügung zu haben, sogenannte **Goldbergkeile**. Zu ihrer Herstellung legt man auf eine angewärmte Spiegelglasplatte *A* den etwas kleineren, mit dem Keil zu überziehenden Spiegelglasstreifen *D* so auf, daß er auf der einen Seite durch ein dazwischengelegtes Glasstückchen *E* um etwa 1 mm über der Glasunterlage liegt (Fig. 488 [n. Goldberg]). Dadurch wird ein keilförmiger Raum gebildet, in den man die warme Gelatinelösung, die an

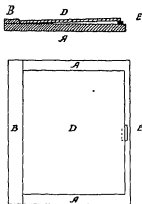


Fig 488

¹⁾ Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1898, S. 387.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 169 (1902).

³⁾ Die anomale Rotationsdispersion. Stuttgart 1921.

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 394 (1913) mit älterer Literatur.

⁵⁾ Physical Optics, S. 15. ⁶⁾ Zeitschr. f. Physik **29**, 328 (1924).

dem Rand aufgegossen wird, kapillar einsaugen laßt. Nach dem Erstarren kann man den Glasstreifen mit dem Keil leicht von der Grundplatte abheben, wenn man diese vorher mit einer Albuminlösung übergossen hat. Nähere Anweisungen auch über die Herstellung neutralgrauer Keile bei Goldberg¹⁾. Solche Keile werden (auch als Kreiskeile) auf Glas oder Quarz von der Ica-Aktiengesellschaft, Dresden, in jeder gewünschten Ausführung hergestellt. Für manche Meßzwecke ist der kleine Kreiskeil geeignet, welcher in dem Ica-Belichtungsmesser „Diaphot“ enthalten ist.

Ultraviolettfilter. Von Zeiß wird eine Filterkombination in den Handel gebracht, das „Lehmannfilter“, welches aus einer Quarz-Doppelkuvette besteht, die eine Blau-Uviolglasplatte und je 5 mm einer Kupfersulfatlösung und einer verdünnten Lösung von p-Nitrosodimethylanilin enthält, welche das gesamte sichtbare Spektrum absorbiert und nur das langwellige Ultraviolett hindurchläßt. Sie kommt speziell für Fluoreszenzversuche in Anwendung. Ein mit Nickeloxyd schwarz gefärbtes Glas (Ultraviolett-Schwarzglas von C. P. Goerz, Berlin-Friedenau) ist das einfachste Filter, um aus der Hg-Strahlung die Liniengruppe bei 366 $m\mu$ praktisch monochromatisch zu isolieren.

Rotfilter und solche, die nur durchlässig für die ultraroten Strahlen sind, sind leicht auf verschiedene Weise herzustellen, weil fast alle Farbstoffe steil nach Rot abfallende Absorptionsbänder haben. Auch dunkle Kobaltgläser sind hierfür brauchbar, wenn man die letzten Reste des Blau mit einem Gelbfilter fortnimmt. Als eigentliche Ultrarotfilter, welche kein sichtbares Licht mehr durchlassen, sind dünne Hartgummiplatten und dunkle Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff geeignet.

Dagegen kommen nur wenig Stoffe zum Abschirmen des Rot von der langwelligen Seite aus in Frage. Am geeignetsten sind Kupfersulfat, blaugrüne Gläser und von organischen Farbstoffen fast nur Naphtholgrün und Filterblaugrün (Hoechst). Die infraroten eigentlichen Wärmestrahlen lassen sich durch genügend dicke Wasserfilter und konzentrierte Lösungen von Ferrosulfat abschirmen.

Als **Universalfilter**, welche sich auf jede beliebige Wellenlänge einstellen lassen, können die S. 702 zu besprechenden Monochromatoren und die sogenannten Monochrome nach Christiansen benutzt werden²⁾.

Photographische Operationen. Optische Messungen im Ultra-

¹⁾ Zeitschr. f. wiss. Phot. 10, 241 (1911); Der Aufbau d. photograph. Bildes. S. 80. Halle 1923.

²⁾ Wied. Ann. 23, 298 (1884); 24, 439 (1885); Weigert u. Staude, Zeitschr. f. physik. Chem. (1925).

violett lassen sich besonders leicht mit photographischen Methoden ausführen. Wegen der allgemeinen photographischen Operationen sei auf die zahlreichen photographischen Lehrbücher, besonders W. Scheffer¹⁾ verwiesen²⁾.

Photographische Aufnahmen, welche später ausgemessen werden sollen, sind möglichst nur auf Glasplatten herzustellen, und die Messungen sind nur auf den Originalnegativen, die nicht retuschiert sein dürfen, und bei photometrischen Messungen auch keine Nachbehandlung durch Verstärkung oder Abschwächung erfahren haben, auszuführen. Als Plattenmaterial kommen alle guten Handelsmarken in Betracht, doch sind für Aufnahmen in sichtbarem Spektralgebiet farbenempfindliche, lichthofffreie Platten zu bevorzugen. Anweisung zum Selbstsensibilisieren von Platten bei Miethe³⁾, W. König⁴⁾, Lehmann⁵⁾ (für Ultrarot), Hermann⁶⁾, Ritz⁷⁾, Scheibe⁸⁾ und die Vorschriften der Hoechst Farbwerke, die ihren Sensibilisierungsfarbstoffen beiliegen. Im äußersten Ultraviolett werden selbst hergestellte, gelatinearme „Schumann-Platten“ (Lehmann, Valenta⁹⁾) verwendet, die aber sehr unempfindlich sind. Ebenso gute Resultate erhält man mit gewöhnlichen Platten, welche vor der Aufnahme mit einem fluoreszierenden Öl (Transformatoröl, Vaselineol usw.) bestrichen werden, das nötigenfalls vor der Entwicklung mit Benzol wieder entfernt werden muß¹⁰⁾.

Die Platten werden mit jedem beliebigen Entwickler entwickelt, farbenempfindliche Platten entweder vollkommen im Dunkeln nach der Zeit oder mit einem Desensibilisator¹¹⁾. Hierzu badet man die Platte im Dunkeln entweder vor der Entwicklung eine Minute in einer Phenosphraninlösung (Höchst) 1 : 2000 und legt sie dann in den Entwickler oder man fugt die Lösung im Verhältnis 1 : 10 dem Entwickler zu und läßt die Platte eine Minute im Dunkeln darin. Dann ist sie selbst gegen helles, gelbes Licht praktisch unempfindlich, und die Entwicklung kann gut verfolgt werden.

¹⁾ Die Grundl. d. Photogr. Berlin 1917.

²⁾ Physk. Entwicklung Lumière u. Seyewetz, Physk. Ber. 5, 1691 (1924).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 1199.

⁴⁾ Das Arbeiten mit farbenempfindl. Platten Berlin 1909.

⁵⁾ Ann. d. Physik 5, 633 (1901).

⁶⁾ Ebenda 16, 684 (1905).

⁷⁾ C. R. 1906, 167.

⁸⁾ Ber. 57, 1330 (1924).

⁹⁾ Auch zu beziehen von Hilger, London.

¹⁰⁾ Henri, Journ. d. Phys. (6) 3, 184 (1922); Ducleaux et Hautet, Rev. d'Opt. théor. et instrum. 2, 384 (1923); Scheibe, l. c

¹¹⁾ Lüppo-Cramer, Das Entwickeln bei hellem Licht.

Für photographische Registrierung verwendet man als empfindliche Schicht meistens Rollfilme oder Bromsilberpapier, das mittels eines Uhrwerkes an dem Lichtzeiger, dessen Bewegung registriert werden soll, vorbeibewegt wird. Über photographische Beobachtung von Explosionswellen bei Dixon und Bradshaw¹⁾.

Photographische Photometrie. Besonders wichtig ist die Verwendung der photographischen Methoden für photometrische Zwecke. Die Lichtintensitäten werden hierbei nicht direkt, sondern auf dem Umweg über eine photographische Schwärzung verglichen. Zur kritischen Beurteilung dieser indirekten photometrischen Methoden ist es erforderlich, die Abhängigkeit der Schwärzung einer photographischen Schicht von der wirkenden Lichtintensität zu kennen, die in der „Schwärzungskurve“ oder „charakteristischen Kurve“ zum Ausdruck kommt.

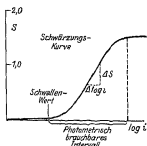


Fig. 489.

Es ist vorteilhaft, sich über die Eigenschaften der für photometrische Zwecke verwendeten Materialien durch eigene Versuche zu orientieren. Einfache Methoden hierzu (gekreuzte Keile) bei Goldberg, Luther, Weigert²⁾ (Densograph, Detailplatte), Goldberg³⁾.

Ausführliche Besprechung der sensitometrischen Methoden besonders bei Eder³⁾, Sheppard und Mees⁴⁾; Goldberg, l. c.

Die Schwärzungskurve hat im allgemeinen die in der Fig. 489 wiedergegebene Gestalt⁵⁾. Auf der Abszisse sind die Logarithmen der wirkenden Lichtmengen ($\log i$) und auf der Ordinate die dazu gehörigen Schwärzungen S aufgetragen. Aus dem S-förmigen Kurvenverlauf geht

¹⁾ Dixon, Phil. Trans. **200**, 315 (1902). — Bradshaw, Zeitschr. f. phys. Chemie **61**, 376 (1908). Ausführliche Angaben über die verschiedenen Registrierungsmethoden bei Tigerstedt, Handb. d. physiol. Methodik, 1908–11; u. Dittler, in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil I, Heft 1.

²⁾ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **1910**, 506 — Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**, 323 (1911). — „Densograph“, Zeitschr. f. Reprod.-Technik **1910**, Heft 4, zu beziehen bei der Ica, Dresden, und Schmidt u. Haensch, Berlin. — „Detailplatte“, Aufbau des photograph. Bildes, Halle 1923. — Die Naturw. **10**, 866 (1922). — Ica, Dresden.

³⁾ Handbuch d. Photographie. Halle 1903.

⁴⁾ Investigations on the theory of the photographic process, London 1907 (übersetzt von Weiß, 1914) und in der neueren photographischen Literatur.

⁵⁾ Fehlermöglichkeiten b. d. Messung der photogr. Schwärzungen („Cailler-effekt“); Cailler, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 257 (1909); Phot. Journ. **1913**, 242.

hervor, daß erst bei einer bestimmten minimalen Lichtintensität, dem Schwellenwert, eine Schwärzung stattfindet, und daß nur in einem beschränkten mittleren Belichtungsintervall die Schwärzung annähernd proportional mit dem Logarithmus der Lichtintensität ansteigt, daß dagegen bei sehr geringen und sehr starken Belichtungen die photographische Platte ein schlechter Indikator für verschiedene Lichtintensitäten ist. Auf diese Unterschiede muß bei der Diskussion photographisch-photometrischer Aufnahmen immer Rücksicht genommen werden. Die Messungen sind bei starker Schwärzung der Schicht meistens mit erheblich größeren Fehlern behaftet als bei mittleren Werten.

Nur das in der Fig. 489 bezeichnete Belichtungsintervall, in dem die Plattenschwärzung S deutlich mit $\log i$ veränderlich ist, in dem also der Quotient $\Delta S / \Delta \log i$ merklich größer als Null ist, kommt für die photographische Photometrie in Betracht. Die Abhängigkeit des reziproken Quotienten von der Lichtmenge ist durch die in Fig. 490 wiedergegebene Kurve dargestellt. Das optimale photometrische Intervall, in welchem die kleinsten Intensitätsunterschiede, also die geringsten „Helligkeitsdetails“ noch in Unterschieden der Plattenschwärzung zum Ausdruck kommen, liegt im Minimumgebiet dieser Kurve. Diese „Detailkurve“ läßt sich mit einer einzigen Kopie der erwähnten Goldbergschen „Detailplatte“ auf dem zu prüfenden photographischen Material ohne weitere photometrische Messungen konstruieren, womit direkt die Fehlergrenzen bei der photographischen Photometrie zahlenmäßig erkannt werden können.

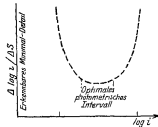


Fig. 490.

Die Bestimmung einer unbekannten Lichtintensität, durch welche eine bestimmte Schwärzung auf der Platte hervorgerufen wurde, ist durch Vergleich mit „Intensitätsmarken“ möglich, die mit einer bekannten Intensitätsskala (Graukeil usw.) auf derselben Platte gedruckt worden sind. Es ist jedoch zu beachten, daß nur dann der Rückschluß auf die Lichtintensität aus der Schwärzung ganz sicher ist, wenn die zu vergleichenden Schwärzungen auf unmittelbar aneinander angrenzenden Plattenstellen liegen. Wenn diese Anordnung nicht möglich ist, dürfen die Intensitätsmarken nicht zu nahe am Rande der Platte gedruckt werden, da diese Randstellen besonders unsicher sind¹⁾.

¹⁾ Vgl. Fuchtbauer u. Hofmann, Ann. d. Physik. 43, 108 (1914). Vgl. auch Eckert u. Pummerer, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 601 (1914).

Für die photographische Platte gilt das Bunsen-Roscoesche Gesetz, welches besagt, daß die photochemische Wirkung bei gleichem Produkt von Lichtintensität und Expositionszeit gleich ist ($t = \text{const.}$), nicht scharf. Man kann also bei gleicher Schwärzung nicht $i_1/i_2 = t_2/t_1$ setzen. Es gilt vielmehr nach der empirischen Schwarzschild'schen Beziehung, daß gleiche Schwärzung beobachtet wird, wenn $i \cdot t^p$ konstant ist, $i_1/i_2 = (t_2/t_1)^p$. Der Schwarzschild'sche Faktor p liegt bei den meisten Plattensorten zwischen 1,0 und 0,8. Eder¹⁾, Henri²⁾, Ley und Volbert³⁾.

Spektroskopie. Unter den verschiedenen Instrumenten zur spektroskopischen Untersuchung von Lichtquellen und absorbierenden Systemen sind für orientierende Bestimmungen die Handspektroskope mit Wellenlängenskala, und für Messungen die modernen Spektroskope mit konstanter Ablenkung besonders geeignet, bei denen die

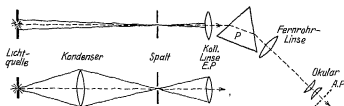


Fig. 491.

Wellenlänge nicht auf einer Skala oder durch meßbare Schwenkung des Fernrohrs abgelesen wird, sondern bei denen das Prisma mit einer Teiltrommel meßbar gedreht wird. Der in der Mitte des Gesichtsfeldes sichtbare, durch eine senkrechte Strichmarke bestimmte Spektralbezirk befindet sich dann immer in der optimalen spektroskopischen Bedingung des Minimums der Ablenkung.

Beleuchtung der Spektralapparate. Zur Erreichung der günstigsten Beleuchtung muß man sich über die Lage der Eintrittspupille eines Spektralapparates orientieren. Sie wird entweder durch die Fassung des Kollimatorobjektivs dargestellt oder durch die Kanten des Prismas, das meistens in seitlicher Richtung nicht die ganze Kollimatorlinse ausfüllt (der Spalt ist die Eintrittsluke und gleichzeitig das zu beobachtende Objekt). Hiervon kann man sich durch Hineinblicken in den Eintrittsspalt überzeugen, wenn man das Spektroskop von der Okularseite beleuchtet.

¹⁾ Handbuch d. Photographie, Bd. III, 228 (1903).

²⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 46, 1804 (1913).

³⁾ Zeitschr. f. wiss. Photogr. 23, 41 (1924).

Um die Eintrittspupille ganz mit Licht zu erfüllen, muß die Lichtquelle so groß sein, daß sie den ganzen räumlichen Winkel vor dem Eintrittsspalt ausfüllt. (In Fig. 491, oben, ist diese Bedingung nicht erfüllt.) Breite Flammen stellt man also möglichst nahe an den Spalt heran, der vor der Hitze und verspritzenden Salzteilchen durch eine dünne Glas- oder Glimmerplatte geschützt werden muß. Durch einen Kondensor ist diese Bedingung leicht zu erreichen, wenn durch ihn die Lichtquelle auf den Spalt projiziert wird, und wenn die Kondensorlinse größer als der Querschnitt durch diesen äußeren Strahlenkegel ist (Fig. 491, unten). Man gewinnt dadurch bedeutend an Licht (Fig. 4 der Tafel). Wenn sie kleiner ist, übernimmt ihre Fassung die Rolle der Eintrittspupille und verschlechtert die Lichtausbeute. Die Projektion der Lichtquelle auf den Eintrittsspalt ergibt nur bei engen Spalten gute Spektren, da dann die Struktur des Bildes der Lichtquelle nicht mehr stört. Zur Ermittlung der richtigen Beleuchtung stellt man die Lichtquelle zunächst ohne Kondensor ungefähr in die optische Achse des Kollimators. Die genaue Stellung erkennt man am Erscheinen ihres Bildes in der Mitte der Fernrohrlinse, wenn man ohne Okular in das Fernrohr hineinblickt. Wenn dann der Kondensor so aufgestellt wird, daß die Lichtquelle auf dem Spalt scharf erscheint, ist das ganze Prisma gleichmäßig vom Licht erfüllt.

Der Einfluß der Weite des Eintrittspaltes auf die Helligkeit des Spektrumbildes ist je nach der Art des Spektrums verschieden. Diskontinuierliche Linienspektren erscheinen bei weitem Spalt nicht heller, sondern die Linien sind breiter. Kontinuierliche Spektren werden dagegen ungefähr proportional der Spaltbreite heller. Dasselbe gilt auch für eng aneinanderliegende Linien, die sich bei weiteren Spalten gegenseitig überdecken. Die Reinheit der einzelnen Spektralgebiete wird in den letzten Fällen bei breitem Spalt verschlechtert.

Zur lichtstarken Spektralbeobachtung, besonders schwacher Lichterscheinungen sind immer prismatische, praktisch lichtverlustfreie Spektren den Gitterspektren, die allerdings eine größere Auflösung ermöglichen, vorzuziehen.

In einzelnen Fällen, besonders bei Monochromatoren, ist es vorteilhaft, zur Erreichung sehr lichtstarker Spektren den Spalt ganz fortzulassen, und ihn durch eine linienförmige Lichtquelle zu ersetzen (Nernststift, Spirallampe, der eng eingeschnürte Lichtbogen der Hg-Quarzlampe usw.).

Die Eichung linearer Skalen in den älteren Bunsenschen Spektroskopen mit feststehendem Okularrohr, der Trommeln zum Schwenken beweglicher Fernrohre und der Prismenstellung bei den Instrumenten

für konstante Ablenkung erfolgt mit einigen linienarmen Spektren (Tab. S. 690). Hierzu wird die bekannte Wellenlänge der einzelnen, im Fadenkreuz des Okulars eingestellten Linien auf der Abszisse und die entsprechenden Ablesungen der Teilung auf der Ordinate eines Koordinatennetzes eingetragen und aus der Eichungskurve (Fig. 492) in einer Tabelle die Skalenwerte der Wellenlängen in regelmäßigen Abständen interpoliert. Für diese Interpolationen ist das Hartmannsche Dispersionsnetz (Schleicher und Schüll, Düren) besonders bequem, weil in diesem die Eichkurve praktisch linear verläuft. Auch Spektroskope, bei denen die Trommeln oder Skalen schon von der herstellenden Firma in Wellenlängen geteilt sind, müssen mit einem bekannten Spektrum

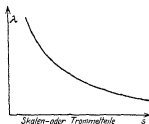


Fig. 492.

kontrolliert werden. Mittels einer solchen Eichkurve kann man auch die Reinheit des durch einen Okularspalt bestimmter Breite durchgelassenen Teils eines kontinuierlichen Spektrums ermitteln, und sie ermöglicht gleichzeitig die Umrechnung der Energiewerte eines prismatischen Spektrums in das Normalspektrum (Kayser¹).

Die Angabe der Wellenlängen geschieht je nach dem Grad der erforderlichen Genauigkeit in Tausendstel Millimeter (μ), $\frac{1}{1000000}$ mm ($m\mu$) oder Angström-Einheiten (A.E.) = 10^{-8} cm.

Die den Wellenlängen reziproken Frequenzen werden entweder für Quantenberechnungen in $\nu = \frac{c}{\lambda}$ oder für spektroskopische Serienangaben in Schwingungen n pro cm, oder besonders bei der Verwertung für ultraviolette Absorptionsspektren in Schwingungszahlen N pro 1 mm angegeben. Die Natriumlinie D_2 ist im folgenden in den verschiedenen Einheiten ausgedrückt. λ : 0,589 μ ; 588,9 $m\mu$; 5889,963 A.E. Frequenz: $\nu = 5,092,10^{14}$; $n = 16973,52$; $N = 1697$.

Spektroskope werden durch Herausnehmen des Okulars und durch Anbringung eines Okularspaltes in der Ebene des Spektrumbildes in **Monochromatoren** umgewandelt, die als Universalfilter (S. 696) dienen können. Zur Beleuchtung wird die Lichtquelle mit einem lichtstarken Kondensor scharf in dem Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet, oder man bringt linienförmige Lichtquellen (Nernststifte; Hg-Lampen) unmittelbar vor dem Spalt an. Ihr monochromatisches Bild im Austrittsspalt vertritt bei der Beleuchtung optischer Instrumente die Stelle

¹) Handbuch d. Spektroskopie, Bd. I, 751; Leipzig 1900.

der Lichtquelle selbst. Ihre Energie wächst auch bei Linienspektren mit der Weite der Spalte. Der Monochromatorspalt muß also in der Austrittspupille der gesamten Anordnung scharf abgebildet werden. Mit einem zweiten Monochromator, einfachen Kombinationen von Prismen und Linsen, oder mit Filtern kann man eine weitgehende Vorreinigung des Lichtes erreichen.

Um, besonders bei photochemischen Versuchen, eine möglichst weitgehende Ausnutzung eines langen Spaltes zu erreichen, ist zu berücksichtigen, daß durch die Anwesenheit des Prismas im Strahlengang der Spalt nicht geradlinig abgebildet wird (Fig. 3 der Tafel). Man schneidet deshalb den Austrittsspalt des Monochromators entsprechend gebogen (vgl. M. Boll, *Recherches sur l'évolution photochimique des Electrolytes*; Paris 1914).

Spektroskopische Beobachtungen im Ultraviolett können nur mit Prismen und Linsen aus Quarz und Flußspat ausgeführt werden. Man kann die Spektrallinien mit dem Auge beobachten, wenn man in der Gesichtsfeldblende eine fluoreszierende Platte anbringt (Uraglas, Chininsulfatgelatine oder am besten einige Kristalle von Bariumplatinocyanür, die man auf eine feuchte Kollodium- oder gummierte Glasplatte aufstreut¹⁾). Messungen im Ultrarot werden mit thermoelektrischen Instrumenten in Spektralapparaten ausgeführt, bei denen das Prisma aus Steinsalz oder Sylvin besteht und die Linsen durch versilberte Hohlspiegel ersetzt sind.

Am einfachsten wird der ultraviolette Teil des Spektrums durch Photographie in den **Spektrographen** untersucht, die von den optischen Werkstätten, welche Spektroskope herstellen, angefertigt werden (Zeiß stellt einen besonders für Chemiker konstruierten Universalapparat her, der als Spektroskop und Spektrograph verwendet werden kann). Sie müssen Einrichtungen besitzen, um den Eintrittsspalt in verschiedener Länge einzustellen, und um die photographische Platte exakt zu verschieben, damit man eine möglichst große Anzahl von Spektren an bestimmten Plattenstellen, als erstes und letztes Spektrum dasselbe bekannte Bezugsspektrum, drucken kann (Fig. 7 der Tafel). Wenn man nur einen Teil des Spektrums photographieren will, kann man mit Einlagen kleinere Platten in die Kassetten einlegen, die meistens für das gesamte sichtbare und ultraviolette Spektrum berechnet sind. Die Einstellung auf größtmögliche Schärfe der Linien wird häufig schon von den optischen Firmen vorgenommen. Man kann sie kontrollieren durch Einlegen einer fluoreszierenden Platte in die aufklappbare Kassette oder

¹⁾ Einen sehr brauchbaren Fluoreszenzschirm, der nur auf ultraviolette Strahlen anspricht, beschreibt Steubing, *Physik. Zeitschr.* 26, 329 (1925).

durch Anbringung an den genauen Ort, wo sich bei der Aufnahme die photographische Platte befindet.

Die Orientierung in den photographischen Spektren ist am bequemsten mit einer Einrichtung, welche erlaubt, eine **Wellenlängenskala** oben und unten auf die Platte zu drucken (vorgesehen in den größeren Modellen der Quarzspektrographen von Zeiß, Krüß und Hilger). (Fig. 8 der Tafel). Man kann sich eine solche Wellenlängenskala durch Ausmessen der Linienabstände eines bekannten Bezugsspektrums (Quecksilber-, Cadmium- oder Amalgamlampe) mit einem Komparator oder Meßmikroskop (S. 680) leicht selbst herstellen. Man konstruiert zuerst die Eichungskurve und danach eine Wellenlängenskala in großem Maße, die man photographisch auf die Länge des Spektrumbildes verkleinert. Mit den auf klaren Diapositivplatten gedruckten Skalen kann man leicht die Wellenlängen in einem unbekannten Spektrum ermitteln, wenn man sie an eine angeritzte Linie anlegt, die man durch Verbinden derselben Spektrallinie in dem ersten und letzten Bezugsspektrum mit einem scharfen Messerschnitt in allen unbekannten Spektren markiert (Fig. 7 der Tafel). Auf ähnliche Weise kann man die Orientierung in dem häufig verwendeten Eisenbogen erreichen, wenn man auf Bromsilberpapier sein Spektrum vergrößert, die aus Tabellen abgelesene Wellenlänge oder Schwingungszahl an den Linien einträgt und das Bild dann auf die richtige Spektrallänge verkleinert.

Im Eisenbogen (Fig. 4 der Tafel) sind besonders die Doppellinie bei 2667 A.E. und die starke Linie bei 5000 A.E. leicht aufzufinden, während die Orientierung im Eisenbogen schwieriger ist.

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren von Lösungen verwendet man das „Balyrohr“ (Fig. 487, S. 694), das für spezielle Zwecke modifiziert werden kann¹⁾, oder Quarzschraubkuvetten von Zeiß, die auf sehr kleine Schichtdicken ziemlich präzise eingestellt werden können²⁾.

Bei Verwendung lang ausgezogener Balyrohre für große Schichtdicken muß man sich davon überzeugen, ob durch die Eintrittsöffnung nicht die Eintrittspupille verkleinert wird (Fig. 493). Hierdurch würde die Schwärzung auf der photographischen Platte verringert, und die daraus abgeleiteten photometrischen Schlüsse werden falsch. Man kann sich von dieser Fehlermöglichkeit überzeugen, wenn man an der Stelle des Spektrums in den Kamerateil des Spektrographen hineinschaut und beobachtet, ob auch bei langer Schicht im Balyrohr das ganze Kameraobjektiv von Licht erfüllt ist. Nötigenfalls muß man in der Nähe des

¹⁾ Schäfer, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 8, 212 (1910).

²⁾ Ley, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 18, 190 (1908). Zeiß, Jena, liefert auch zerlegbare Quarzkammern für verschiedene Schichtdicken.

Kameraobjektivs oder am Kondensor kleinere Blenden (Bl_1 oder Bl_2) einsetzen (Fig. 493). Bei Verwendung punktförmiger Lichtquellen (Funken, Eisenbogen) ohne Kondensor, die sich richtig in der optischen Achse befinden (vgl. S. 701), kommt dieser Fehler nicht in Betracht. Die Lichtstärke des Spektrographen wird aber hierbei nicht voll ausgenutzt (vgl. S. 700).

Die Art der **Erzeugung der Spektren** ist für ihre Diskussion wichtig. Zur Identifizierung der Elemente nach ihren Spektren (Spektralanalyse) sind linienarme Spektren wegen ihrer leichteren Charakterisierung vorzuziehen. Hierfür sind die Flammenspektren bei tiefer Temperatur geeignet, die nur die ersten Linien der Bogenspektren enthalten¹⁾. Das ganze Bogenspektrum erhält man im Lichtbogen selbst und in der Knallgasflamme. In diese bringt man nach Hartley die Stoffe am leichtesten hinein, indem man sie fein gepulvert in ein Stück Filtrierpapier einrollt und dieses allmählich in die Knallgasflamme schiebt²⁾. Bogenspektren erzeugt man mit Kohlen, welche in der Achse ausgebohrt sind, und mit dem eingestampften „Docht“, der die zu untersuchende Substanz enthält, gefüllt sind (vgl. S. 689). Die Dochtkohle dient als positive Elektrode. Das Spektrum enthält zahlreiche „Kohlebanden“, auf die Rücksicht zu nehmen ist.

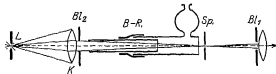


Fig. 493.

Die kondensierten Flaschenfunken eines kräftigen Induktoriums erzeugen noch höhere Temperaturen als der Lichtbogen. Dadurch entstehen die „Funkenlinien“, welche den ionisierten Atomen angehören. Sie sind durch ihre geringe Länge erkenntlich, wenn der horizontale Funken scharf auf dem langen Spektrographenspalt abgebildet wird, während die Bogenlinien als Lockyers „lange Linien“ oder „letzte Linien“ (weil sie noch bei den geringsten Substanzmengen auftreten) über den kurzen Funkenlinien erscheinen. Diese und die „Luftlinien“ lassen sich durch Zuschaltung einer Selbstinduktion in den Sekundärkreis fast vollständig ausschalten. Selbstinduktionsspulen sind als Hilfsmittel für den Rundfunk überall zu erhalten. Man kann dann mit den „letzten Linien“ spektralanalytische Grenzbestimmungen ausführen. Vgl. Gramont³⁾, der eine Tabelle für die letzten Linien von 60 Elementen

¹⁾ Franck, Erg. d. exakt. Naturw. II, 106 (1923).

²⁾ Auerbach, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 7, 30 (1909).

³⁾ C. R. 171, 1106 (1920). Vgl. Lowe, Zeitschr. f. techn. Physik 1924, Gerlach, Zeitschr. f. anorg. Chem. 142, 383; 1925

angibt. (Die für diese Bestimmungen erforderlichen Zusatzteile zum Spektrographen bei Zeiß, Jena.)

Die Funken läßt man zwischen Elektroden aus den zu untersuchenden Metallen oder Legierungen überspringen. Für Lösungen benutzt man nach Bunsens Angaben¹⁾ Kohleelektroden, die man aus käuflicher Zeichenkohle herstellt, indem man aus den durch längeres Weißglühen leitend gemachten Stabchen kleine Kegel mittels eines Bleistiftspitzers formt, diese durch Auskochen in Fluß-, Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure von Verunreinigungen befreit und mit den zu untersuchenden Lösungen trinkt. Die Kegel werden mit einer Bohrung in der Basis auf die als Zuleitungen dienenden zugeschärfen Platindrähte gesetzt. Statt der Kohlespitzen kann man Elektroden von Platin benutzen, von denen eine mit der Flüssigkeit umgeben ist (Fig 494). Nach Hartley kann man an Stelle des Platindrathes Graphitstäbchen benutzen, die an der Oberfläche einige Rinnen haben, in die sich die Flüssigkeit kapillar einsaugt. Elektroden aus Agar-Agar-Stiften, die in den zu untersuchenden Säuren aufquellen, empfiehlt Errera²⁾.



Fig. 494.

Gase werden in Geislerschen Röhren (Fig. 495) unter vermindertem Druck untersucht. Um Quecksilberlinien zu vermeiden, muß zwischen Entladungsgefäß und Hg-Pumpe ein in flüssiger Luft gekühltes Gefäß eingeschaltet werden. Störungen durch das Elektrodenmaterial vermeidet man durch „Außenelektroden“, mit denen die Rohrenden umgeben werden.

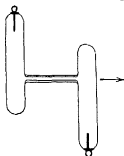


Fig. 495.

Photometrie. Ein großer Teil der optischen Messungen beruht auf dem photometrischen Vergleich beleuchteter Flächen. Zur kritischen Beurteilung der hierbei vorkommenden Fehlermöglichkeiten muß man sich über die Grundbegriffe der Photometrie orientieren³⁾.

Die Messung einer unbekannten Lichtstärke oder Beleuchtungshelligkeit kann mit subjektiven und objektiven Methoden geschehen. Die subjektiven beruhen alle auf Vergleichen mit

¹⁾ Pogg. Ann. 155, 250 (1875).

²⁾ Errera, C. R. 176, 1874 (1923)

³⁾ Die Lehrbücher der Physik: Kohlrausch, Prakt. Physik; Liebenthal, Prakt. Photometrie; Kohler, Das Mikroskop und seine Anwend. in Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden; Schaum, Lehrbuch der Photochemie u. Photographie in Bredigs Handbuch d. angew. phys. Chemie

einer anderen Lichtintensität, die durch bekannte Lichtschwächungsmethoden auf gleiche Helligkeit mit der zu untersuchenden gebracht werden muß, da das Auge nur mit Sicherheit die gleiche Helligkeit zweier Felder, aber nicht ein bestimmtes Helligkeitsverhältnis konstatieren kann.

Wegen des Weber-Fechnerschen Gesetzes für die Reizempfindungen kann man nur dann einen Unterschied zweier Lichtströme erkennen, wenn ihr Helligkeitsverhältnis größer als ein bestimmter minimaler Wert ist. Die „Unterschiedsschwelle“ entspricht also einer minimalen logarithmischen Differenz der beiden Helligkeiten. Sie beträgt für einen geübten Beobachter in den physiologisch hellen Farben bei mittlerer Helligkeit 0,004 oder einen Unterschied der Intensitäten um etwa 1 %. Die günstigsten Bedingungen für die Vergleiche liegen

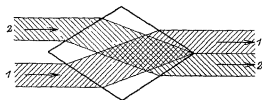


Fig. 497.

vor, wenn die zu vergleichenden Felder unmittelbar aneinander grenzen. Bei Gleichheit verschwindet dann die Trennungslinie. Die photometrischen Instrumente müssen also eine Einrichtung besitzen, um zwei verschiedene Lichtströme so zu leiten, daß sie unmittelbar nebeneinander beobachtet werden können. Dies ist mit Spiegeln und Prismen möglich. In den Fig. 496—498 ist der Lummer-Brodhunsche Würfel, der Albrechtsche Rhombus und das Zwillingoprisma, welche hierfür gebräuchlich sind, gezeichnet. Die beiden zu vergleichenden Lichtströme sind durch Schraffierungen unterschieden (vgl. auch S. 725). Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, ist die photometrische Genauigkeit erheblich geringer als 1 %, und dasselbe gilt auch, wenn die Lichtstärke zu groß oder zu klein ist, oder wenn die Vergleichsfelder irgendeine Struktur zeigen¹⁾.

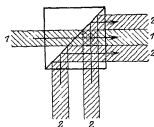


Fig. 496

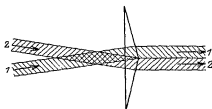


Fig. 498.

¹⁾ Vgl. Goldberg, Der Aufbau des photogr. Bildes. Halle 1922.

Als bekanntes Vergleichslicht wählt man eine der S. 683 erwähnten Normallampen. Für Absorptionsmessungen verzweigt man die Strahlung einer einzelnen Lichtquelle in zwei Wegen, von denen der eine direkt oder durch die Vorrichtung zur Lichtschwächung, der andere durch das absorbierende Medium zum Photometer führt. Die ungenügende Konstanz der Lichtquelle stört dann nicht. Die Lichtschwächung geschieht entweder durch Abstandsänderung einer Lichtquelle, durch Blenden, rotierende Sektoren, absorbierende Schichten, besonders Keile, und durch meßbare Schwächung polarisierten Lichtes mit Analysatoren unter bestimmten Winkeln. Bei der Lichtschwächung durch Vergrößerung des Abstandes der Lichtquelle ist bei Anwendung des bekannten Entfernungsgesetzes, wonach die Beleuchtungsstärke umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung ist, die Lage und Form der Eintrittsluke und Pupille nach S. 673 u. 700 zu beachten. Für ausgedehntere, leuchtende Flächen und lange streifenförmige Lichtquellen¹⁾ (z. B. Uviolampen) gelten besondere Gesetze. Wegen der Verwendung von Sektoren (Schmidt und Haensch) vgl. v. Halban und Siedentopf²⁾, v. Halban und Ebert³⁾. Wenn die Lichtstärke in bekannter Weise durch Veränderung von Blenden geändert werden soll, müssen sie sich sehr exakt in einer der Pupillen befinden, und der optische Korrektionszustand der Linsen muß sehr gut sein⁴⁾. Graukeile (S. 695) müssen gleichfalls in einer Pupille angebracht werden (vgl. S. 673). Ihre Verschiebung ist an einer linearen Skala oder bei Kreiskeilen an einer Kreisteilung abzulesen. Die logarithmische Lichtschwächung durch einen Keil ist seiner Verschiebung proportional. Die „Keilkonstante“, d. h. die Lichtschwächung bei Verschiebung des Keils um eine Einheit der Skala ist durch Eichung mit einem anderen Photometer zu ermitteln. Einfache Vorrichtungen zum meßbaren Verschieben von Keilen kann man sich aus Unterteilen unbrauchbarer photographischer Handkameras herstellen. Für Kreiskeile versieht man die Fassung eines Belichtungsmessers „Ica-Diaphot“ mit einer Gradteilung.

Für chemisch-optische Messungen sind die **Polarisationsphotometer** am gebräuchlichsten. Besonders bequem ist das Photometer nach Martens⁵⁾. Die zu vergleichenden Lichtströme I_1 und I_2 treten

¹⁾ Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 232 (1907); Allg. Photochemie. Berlin 1920, S. 111

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 100, 208 (1922). ³⁾ Ebenda 112, 332 (1924)

⁴⁾ Führtbauer u. Hofmann, Ann. d. Phys. 43, 104 (1914); Hauser, Zeitschr. f. Physik 29, 359 (1924). Vgl. S. 679.

⁵⁾ Schmidt u. Haensch, Berlin. Diskussion der Fehlerquellen bei Schaum u. Stöss, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 23, 52 (1924).

durch zwei Eintrittsluken in das eigentliche Beobachtungsrohr ein, in dem sie durch ein doppelbrechendes Wollastonprisma in je zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtbündel zerlegt werden. Ein in den Strahlengang eingeschaltetes Zwillingoprisma vermittelt eine unmittelbare Angrenzung der beiden zu vergleichenden Lichtströme. Sie haben im allgemeinen verschiedene Intensität, die durch einen drehbaren Analysator abgeglichen werden kann. Aus dem am Analysator ablesbaren Winkel, der als das Mittel aus den Ablesungen an allen vier Kreisquadranten oder mindestens aus dem ersten und vierten Quadranten genommen wird, kann man dann mit der Formel

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{I_1}{I_2}$$

das Intensitätsverhältnis der beiden Lichtströme berechnen. Um von zufälligen Fehlern im Photometer unabhängig zu sein, bestimmt man zunächst ohne eine absorbierende Substanz das Verhältnis der beiden unveränderten Lichtströme durch den Winkel α_0 , und dann nach Einschaltung der Substanz den Winkel α . Die Lichtschwächung betragt dann

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha}.$$

Die drei Lichtschwächungsmethoden durch Abstandsvergrößerung, rotierende Sektoren und Polarisatoren haben den Vorteil, daß die Lichtschwächung unabhängig vom Spektralgebiet ist. Dagegen zeigen die lichtschwächenden Filter und Keile, auch wenn sie „neutralgrau“ sind, eine deutliche Abhängigkeit der Keilkonstante vom Spektrum, die durch Eichung ermittelt werden muß. Ein praktisch neutralgraues Filter wird nach Ham, Fehr und Bittner¹⁾ und Winther²⁾ durch ein engmaschiges Drahtnetz dargestellt, welches sich am Ort einer der Pupillen befindet.

Eine Vorbedingung für alle Methoden der subjektiven Photometrie, bei denen immer die Gleichheit zweier Vergleichsfelder, welche möglichst eng aneinanderstoßen, eingestellt wird, ist die vollkommen gleichmäßige Beleuchtung dieser Felder. Sie ist durch richtige Anordnung der Beleuchtung, welche meistens schon im Photometer vorgesehen ist, oder nach den Prinzipien von S. 676 zu erreichen. Dies wird durch indirekte Beleuchtung mit einer diffus reflektierenden weißen Fläche oder mit eingeschalteten Milchglas- oder milchglasartigen Zelluloidplatten erleichtert (Mattglas bewirkt keine gleichmäßige Beleuchtung).

¹⁾ J. Frankl, Inst. 178, 299 (1915).

²⁾ Zeitschr. f. wiss. Photogr. 22, 125 (1923).

Objektive Photometrie. Für die Photometrie von Lichtströmen, welche wegen ihrer spektralen Zusammensetzung oder wegen ihrer zu geringen Lichtintensität nicht mit dem Auge gemessen werden können, oder deren schnellwechselnde Intensität registriert werden soll, sind objektive Methoden im Gebrauch. Die photographischen Methoden wurden schon S. 698 besprochen. Man kann jedes Photometer für photographische Photometrie anpassen, indem man das Auge durch eine photographische Kamera ersetzt. Man muß dann Serienaufnahmen für verschiedene Werte von I_1/I_2 machen und auf dem Negativ das Bild aussuchen, bei dem die Trennungslinie verschwindet (vgl. S. 717).

Zur objektiven Lichtmessung im ultraroten Spektralgebiet benutzt man Thermosäulen und empfindliche Galvanometer. Besonders geeignet sind lineare Thermosäulen¹⁾ (Schmidt und Haensch, Fueß, Berlin-Steglitz, Zeiß, Hilger). Das Galvanometer soll ungefähr denselben Widerstand haben wie die Thermosäule. Geeignet sind gute Spiegelgalvanometer, und das neuerdings von Zeiß hergestellte Schleifengalanometer mit einem Widerstand von etwa $10\ \Omega$, das mit stark vergrößerten Mikroskopen abgelesen wird. (Weiteres hierzu S. 731.)

Strahlungsmessungen mit lichtelektrischen Alkalizellen sind besonders für das kurzwellige Spektralgebiet geeignet. Die Ausbildung der Methode für chemische Messungen bei v. Halban und Geigel²⁾, v. Halban und Siedentopf³⁾, v. Halban und Ebert⁴⁾. Dasselbst auch die einschlägige Literatur. Die Meßgenauigkeit kann, besonders mit einer lichtelektrischen Differentialmethode, die beste subjektive um etwa zwei Zehnepotenzen übersteigen. Alkalizellen mit Edelgasfüllung aus Uviolglas kann man sich nach der ausführlichen Anleitung von Elster und Geitel⁵⁾ selbst herstellen, doch braucht man meistens lange Zeit, bis man gute Zellen erhält⁶⁾. Die lichtelektrischen Ströme können mit Verstärkerrohren verstärkt werden, wodurch die Messung erleichtert werden kann⁷⁾.

¹⁾ Betr. Vakuumthermosäulen vgl. Kohlrausch, Prakt. Phys. 14. Aufl. S. 436 — Moll u. Burger, Zeitschr. f. Phys. 32, 575 (1925).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 96, 214 (1920). ³⁾ Ebenda 100, 208 (1922).

⁴⁾ Ebenda 112, 331 (1924). Zeitschr. f. Physik 14, 182 (1923).

⁵⁾ Physik. Zeitschr. 12, 609 (1911), 14, 741 (1913); Kohlrausch, Prakt. Physik, S. 702.

⁶⁾ Käuflich bei Günther und Tegetmeyer, Braunschweig, — auch aus Quarz — (wo auch die für die Messungen besonders geeigneten Wulfschen Einfadenelektrometer zu beziehen sind), R. Götz, Leipzig, O. Preßler, Leipzig; Albert Salzmänn, Hamburg, Durchschnittstraße 22; Osramgesellschaft, Berlin. Auch die käuflichen Exemplare fallen in ihrer Empfindlichkeit sehr ungleichmäßig aus.

⁷⁾ Rosenberg, Naturw. 9, 359, 389 (1921).

Selenzellen und Thalofidzellen (eine lichtelektrische leitende Thalliumsulfidmodifikation¹⁾) sind für das sichtbare und langwellige Spektrum als lichtempfindliche Zellen zu verwenden. Die Messungen können durch ihre Trägheit gestört werden. Bei diesen objektiven Methoden findet die Messung der zu vergleichenden Lichtströme meistens nicht gleichzeitig, sondern nacheinander statt. Die Lichtquelle muß also in den kurzen Zeiten zwischen den beiden Vergleichsmessungen praktisch konstant brennen, und in die Resultate gehen die ganzen Fehler der Inkonstanz der Lichtquellen ein, auf welche S. 684 u. 688 hingewiesen wurde. Eine Genauigkeit von 2 % ist nur unter besonders günstigen Verhältnissen zu erreichen. Die elektrischen Messungen sind meist genauer als die Konstanz der Lichtquelle.

Durch eine Differentialmethode kann man sich von diesen Fehlern freimachen, bei der, ebenso wie bei der subjektiven Photometrie zwei von derselben Lichtquelle auf verschiedenen Wegen dem Photometer zugeleiteten Lichtströme durch eine elektrische Nullmethode auf Gleichheit eingestellt werden. Beispiele für derartige, sehr genaue, objektive Differentialmessungen bei P. P. Koch²⁾, Wildermuth³⁾, v. Halban und Siedentopf l. c., Gibson⁴⁾, Dobson⁵⁾ und anderen.

Die Anordnung von Koch ist ein lichtelektrischer **Mikrophotometer**, welcher speziell zur Ausmessung der Schwärzungen von Spektrallinien verwendbar ist. Die Strahlen einer Lichtquelle werden durch einen Mikroskopkondensor auf die mechanisch verschiebbare Spektralplatte geworfen und nach der Absorption in den geschwärzten Plattenstellen einer lichtelektrischen Zelle, die mit einem Fadenelektrometer verbunden ist, zugeführt. Die Ausschläge des Elektrometers werden auf einem vorbeibewegten Bromsilberpapier registriert, dessen Verschiebung mit dem Bewegungsmechanismus für die Spektralplatte gekoppelt ist, so daß die Abszissen der lichtelektrischen Registrierkurven in einem bestimmten Übersetzungsverhältnis zu Abständen der Linien auf dem Spektrogramm stehen. Die Messungen werden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg, und von dem Physikalischen Institut der Universität Hamburg übernommen. Für quantitative Resultate müssen die Spektrogramme einige bekannte Intensitätsmarken enthalten, aus denen dann die wahren Schwärzungen abgeleitet werden können.

¹⁾ Case, Physik. Ber. 15, 289 (1920) zu beziehen durch The Case Laboratories, New-York

²⁾ Ann. d. Physik 39, 705 (1912). ³⁾ Pflügers Arch. 183, 91 (1920)

⁴⁾ Gibson u. Mitarbeiter, Scient. Pap. Bur. of Stand. 18, 134 (1922).

⁵⁾ Proc. Roy. Soc. (A) 104, 28 (1923).

Für Messungen im Ultraviolett ist als indirekte Methode die von Winther¹⁾ vorgeschlagene **Fluorometrie** zu nennen, welche auf der subjektiven Bestimmung von Fluoreszenzhelligkeiten geeichter fluoreszierender Stoffe beruht, die durch die zu messenden ultravioletten Lichtströme zur Fluoreszenz angeregt werden.

Heterochrome Photometrie. Wenn die Vergleichsfelder verschieden gefärbt sind, ist die Einstellung auf Gleichheit der Helligkeit mit dem Auge sehr unsicher. Man stellt dann im allgemeinen auf gleiche „Eindruckshelligkeit“ ein, wobei aber natürlich die scharfe Trennungskante wegen der verschiedenen Färbung der beiden Felder niemals verschwindet. Hier sind die Methoden der heterochromen Photometrie anzuwenden, wegen derer kritischen

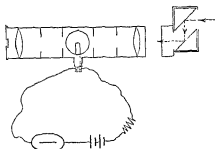


Fig. 499²⁾.

Vergleichung auf die Zusammenstellung von A. Kohlrausch²⁾ verwiesen sei.

Pyrometrie. Temperaturen oberhalb der deutlichen Glühtemperatur kann man mit optischen Pyrometern photometrisch messen, wenn der glühende Körper annähernd schwarz strahlt³⁾. Sehr bequem ist das Beobachtungsrohr nach Holborn und

Kurlbaum, das eine kleine Kohlenglühlampe von vier Volt enthält, in deren Fadenebene (in der Fig. 498 um 90° gedreht) das Bild der glühenden Fläche, nötigenfalls durch eine Prismenvorrichtung oder Grauglaser bekannt geschwächt, durch eine Objektivlinse entworfen wird, und gleichzeitig mit dem Bügel durch das Okular scharf durch ein dunkelrotes Glas anvisiert wird. Die Gluhtemperatur des Fadens kann mit einem Regulierwiderstand verändert und die Stromstärke an einem Meßinstrument abgelesen werden. Man reguliert, bis der bei zu hoher Temperatur des Fadens helle Glühfaden auf dunklerem Grund gerade „untertaucht“. Die Eichung des Meßinstrumentes auf Temperaturen erfolgt mit einem glühenden Körper, dessen schwarze Temperatur mit Thermoelementen bestimmt wird. (Zu beziehen durch Siemens u. Halske „Glühfadenpyrometer“ und Schmidt u. Haensch, Berlin.)

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 389 (1913); Zeitschr. f. wiss. Photogr. 22, 33 (1922).

²⁾ Pflügers Archiv 200, 216 (1923); Gibson, Phys. Ber. 5, 1694 (1924).

³⁾ Nach Kohlrausch, 14. Aufl., S. 161.

Das Wannerpyrometer (Schmidt u. Haensch, Berlin, Dr. R. Hase, Hannover) besteht aus einem Spektralpolarisationsphotometer nach König (S. 716), das eine kleine Glühlampe enthält, die den einen Spalt durch ein Mattglas erleuchtet und mit einem Regulierwiderstand auf immer dieselbe Helligkeit eingestellt wird. Durch den anderen Spalt wird die zu messende glühende Oberfläche anvisiert und durch Drehen des Analysators auf gleiche Helligkeit der beiden Halbschattenfelder eingestellt. Die Ermittlung des richtigen Vorschaltwiderstands geschieht durch Eichung mit einer beigegebenen Amylacetatlampe vor dem zweiten Spalt, und die Temperatur der unbekannten glühenden Oberfläche, deren Strahlung nötigenfalls durch ein dunkles Grauglas geschwächt wird, ist mit Tabellen aus der Analysatorstellung abzulesen.

Da die spektrale Energieverteilung von der Temperatur des glühenden schwarzen Körpers abhängt, ist das Verhältnis der Intensität der kurzwelligen und langwelligen Farben je nach der Temperatur verschieden. Hierauf ist die Methode von Hnatek¹⁾ zur photographischen Temperaturbestimmung mit streng selektiven Farbfiltern begründet.

Spektralphotometrie. Durch korrekte Kombination eines Photometers mit einem Monochromator (Zusammenfallen der optischen Achsen und der Pupillen) ist jedes Photometer in ein Spektralphotometer umzuwandeln, mit dem man Intensitäten und Lichtschwächungen in den verschiedenen Teilen des Spektrums messen kann. Meistens sind beide Teile in einem Instrument vereinigt.

Ganz allgemein werden die Messungen durch Vergleiche in demselben Spektralgebiet ausgeführt, um die Fehlerquellen der heterochromen Photometrie auszuschalten. Die Empfindlichkeit der Spektralphotometer hängt von der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des Aufnahmeinstrumentes (Auge, Thermosäule, Photozelle usw.) ab. Besonders wichtig ist für chemische Zwecke die Untersuchung der Absorptionsspektren. Man erkennt die großen Unterschiede der Absorption verschiedener Stoffe schon durch eine qualitative Beobachtung mit einem gewöhnlichen Spektroskop, mit dem man die Gebiete der selektiven Absorption (Banden, Streifen oder Linien) um so deutlicher erkennen kann, je kleiner die Dispersion des Spektroskops ist. Die qualitative Absorptionsspektralanalyse ist besonders von Formanek²⁾ ausgebildet worden. Auf dem photographischen Spektrogramm einer im

¹⁾ Zeitschr. f. wissensch. Photographie 22, 92 (1923), vgl. auch Henning, Phys. Ber 6, 876 (1925).

²⁾ Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, Berlin 1908

Ultraviolett absorbierenden Substanz erscheinen die Absorptionsgebiete als Lücken in dem geschwarzten Spektrum. Ein genaue Untersuchung der absorbierenden Eigenschaften mit subjektiven und photographischen qualitativen Methoden ist nicht möglich, da das Aussehen des Spektrums durch die schon erwähnte Empfindlichkeitsverteilung des Auges oder der photographischen Platte gefälscht wird¹⁾.

Es müssen deshalb zur näheren Charakterisierung absorbierender Stoffe unbedingt quantitative spektralphotometrische Messungen ausgeführt werden, um das Absorptionsspektrum oder Extinktionsspektrum ermitteln zu können, welches für jede absorbierende Substanz charakteristisch ist.

Die Grundlage der gesamten Absorptionsspektralphotometrie ist das **Lambert-Beersche Absorptionsgesetz**, welches das Verhältnis $\frac{I_0}{I}$ der auf eine absorbierende Substanz auffallende Lichtintensität zur hindurchtretenden in Beziehung zur Konzentration c des absorbierenden Stoffes und der Schichtdicke d bringt. Der Logarithmus dieses Verhältnisses wird als „Extinktion“ E bezeichnet

$$E = \log \frac{I_0}{I} = K c d.$$

K ist die Extinktionskonstante für eine bestimmte Wellenlänge λ , ihr Wert im gesamten Spektrum ist das „Extinktionsspektrum“, und seine graphische Darstellung ergibt die „Extinktionskurve“. Falls das Absorptionsgesetz gültig ist, ist K unabhängig von c und d , und die Prüfung des Gesetzes geschieht so, daß für verschiedene Schichtdicken und Konzentrationen die Lichtschwächung photometrisch bestimmt und die Konstanz von K geprüft wird. Es ist stets die Einheit anzugeben, in der c und d gemessen ist. Wenn in einem absorbierenden System, etwa in einer Lösung, mehrere Stoffe (1, 2, ...) enthalten sind, welche dieselbe Wellenlänge λ absorbieren, gilt die additive Beziehung

$$\log \frac{I_0}{I} = E = E_1 + E_2 + \dots,$$

aus der man bei bekannten Werten von $K_1, K_2 \dots$ quantitativ die Konzentration der verschiedenen Stoffe photometrisch bestimmen kann^{1) u. 2)}.

Wenn man in einem Koordinatennetz nicht die Extinktionen selbst, sondern ihre Logarithmen auf der Ordinate über einer Wellenlangen-

¹⁾ Weigert, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 49, 1496 (1916).

²⁾ Krüß, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Reiff, Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 21 (1911)

abszisse aufträgt, ist die Form dieser logarithmischen Extinktionskurve unabhängig von den Konzentrationen und Schichtdicken. Sie erlaubt also auch für Systeme, deren Konzentrationen nicht bekannt sind, eine für diesen Stoff charakteristische Kurvenform, die „typische Farbkurve“ zu konstruieren.

Abweichungen vom Absorptionsgesetz machen sich besonders deutlich bei dieser logarithmischen Auftragung bemerkbar. Eine gefundene Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes deutet darauf hin, daß in dem absorbierenden System durch chemische Umsetzungen oder durch Nahewirkung eng benachbarter Teilchen neue Absorptionen auftreten. Sie erlauben also einen Einblick in den optischen Zustand des Systems.

Photometrische Genauigkeit. Um sich bei der wichtigen Diskussion der Abweichungen von dem normalen Verlauf der Kurven nicht zu tauschen, muß man sich darüber klar sein, daß die normalen photometrischen Methoden mit Fehlern behaftet sind, die nicht durch die eigentliche absorbierende Substanz hervorgerufen werden. Da die Extinktion das logarithmische Intensitätsverhältnis ist, ist der Fehler, welcher z. B. in eine Konzentrationsbestimmung hineinkommt, abhängig von dem absoluten Wert von E ¹⁾. Eine Übersicht über die möglichen Fehler ergibt die Tatsache, daß z. B. bei subjektiven photometrischen Methoden die Extinktion nur bis 0,004 genau bestimmt werden kann, weil nach S. 707 das Intensitätsverhältnis nur auf 1 % genau zu messen ist. Bei einer Extinktion von 0,1 würde dies einem Fehler von 4 % der Extinktion entsprechen, der auch in die Extinktionskonstante und die photometrisch zu bestimmende Konzentration hereinkommt. Bei einer Extinktion von 1 beträgt der Fehler nur 0,4 %. Im allgemeinen wird man, wenn die Lichtintensitäten nicht direkt mit dem Auge, sondern photographisch gemessen werden, erheblich größere Ablesefehler als 1 % von I machen, wodurch die Fehler für k und c entsprechend vergrößert werden²⁾. So kann man bei photographischen Photometrierungen wegen der Ungleichmäßigkeit der einzelnen Plattenstellen allerhöchstens mit einer logarithmischen Genauigkeit von 0,02 (5 % von I) rechnen, während bei schnellen Durchschnittsbeobachtungen Fehler bei der Intensitätsvergleichung zwischen 25 und 100 % nicht selten sind, denen ein logarithmischer Fehler von 0,1–0,3 entspricht. Die Abschätzung dieser photographischen Fehler an verschiedenen stark geschwärzten Platten ist nur dann möglich, wenn man sich über die Eigenschaften der photographischen Platte durch Aufnahme einer

¹⁾ v. Halban u. Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. 112, 333 (1924).

²⁾ Koch, Ann. d. Phys. 30, 887 (1909).

Schwarzungskurve oder Detailkurve eine genügende Erfahrung verschafft hat (S. 698).

Die durch diese allen photometrischen Methoden anhaftende Unsicherheit in E , k und c eingehenden Fehler (ΔE , Δk , Δc) sind für verschiedene Lichtschwächungen ΔI und Extinktionen E in der folgenden Tabelle zusammengestellt¹⁾.

Lichtschwächungen		ΔE , Δk , Δc bei einer Meßgenauigkeit von				
ΔI	$E = \log \frac{I_0}{I}$	1 %	5 %	10 %	25 %	100 %
90 %	1,0000	0,43	2,17	4,2	10	30 % von E
50 %	0,3010	1,46	7,2	14	30	100 % von E
10 %	0,0458	9,6	47	90	200	700 % von E
5 %	0,0223	20	100	200	400	1400 % von E
1 %	0,0044	100	500	1000	2000	7000 % von E

Die subjektiven spektralphotometrischen Messungen werden meistens mit Spektralphotometern ausgeführt, die gleichzeitig ein Spektroskop und ein Photometer enthalten, deren verschiedene Anordnung aus den Lehrbüchern der Optik und Photometrie zu ersehen ist. Am bequemsten für chemische Absorptionsmessungen ist das **Polarisations-spektralphotometer nach König und Martens**²⁾. Die absorbierenden Lösungen können in Beobachtungsröhren von 2, 5, 12 und 25 cm Länge untersucht werden, von denen je ein Paar dem Instrument beigegeben wird. Für noch kleinere Schichtdicken werden in die 2 cm-Rohre Glasfüllstücke von 10 mm oder 19 mm Dicke (Schulzsche Körper) eingelegt, die Flüssigkeitsdicken von 10 oder 1 mm übrig lassen. Eine bequeme mit dem Instrument zu verbindende Beleuchtungsvorrichtung nach Martens bewirkt eine sehr gleichmäßige Helligkeit der zu vergleichenden Lichtströme.

Als Lichtquelle verwendet man für Beobachtungen in kontinuierlichen Spektren, aus denen ein enger Wellenlängenbereich durch den Okularspalt isoliert ist, eine Osram-Azolampe und für reines monochromatisches Licht die leicht zu trennenden Liniengruppen der Quecksilber- oder Amalgamlampen. Die Messungen mit dem Instrument werden meistens nach der „Vertauschmethode“ gemacht, bei der die Gleichheitswinkel des Analysators beim Einschalten der Rohre mit dem Lösungsmittel und der Lösung in die beiden Lichtströme zweimal mit

¹⁾ Nach Vorschlag von v. Halban.

²⁾ Martens u. Grünbaum, Ann. d. Physik 12, 1004 (1907). — Hersteller: Schmidt u. Haensch, Berlin. Das genaue Studium der Originalabhandlung ist vor dem Beginn der Messungen unbedingt erforderlich

vertauschten Stellungen gemessen werden (α_1 und α_2). Der Wert $\lg \alpha_1 / \lg \alpha_2$ (nicht die Quadratformel S. 709) ergibt dann direkt die Lichtschwächung durch den gelösten Stoff nach Abzug der Lichtverluste durch Absorption im Lösungsmittel und durch Reflexion an den Abschlußplatten¹⁾. Die photometrische Einstellgenauigkeit kann bei guter Justierung des Instrumentes in den physiologisch hellen, mittleren Spektralgebieten für einen geübten Beobachter die Grenze von 1 % erreichen. Bei starken Extinktionen (2,0 und mehr) beobachtet man leicht eine etwas verschiedene Farbennuance der Vergleichsfelder, die von falschem Licht auf der Seite des reinen Lösungsmittels herrührt. Man kann dieser Störung durch Farbfilter abhelfen, die lediglich die Meßfarbe durchlassen. Man kann das Meßbereich bei genügend starken Lichtquellen erweitern, indem man auf der Lösungsmittelseite ein farbiges Glas von der Farbe der Lösung oder ein dunkles Graufilter einschaltet, dessen Extinktion vorher bestimmt wird, und zu der im Instrument gemessenen Extinktion der unbekannten Lösung hinzuaddiert wird. Man kann so noch Extinktionen bis etwa 4,0 messen.

Das Wannersche Pyrometer (S. 713) ist von Nernst und Hildebrand²⁾ zu einem brauchbaren Spektralphotometer ausgebildet worden.

Wenn man die photometrischen Vergleichsfelder nicht mit dem Auge beobachtet, sondern mit einer photographischen Kamera photographiert, lassen sich alle subjektiven Spektralphotometer auch im langwelligen **Ultraviolett**, das von den Glaslinsen und Prismen noch durchgelassen wird, verwenden (Luther). Von Schmidt u. Haensch wird ein Polarisationsphotometer nach dem Königschen Prinzip hergestellt, bei dem nur ultraviolettdurchlässige Quarz-, Fluorit- und Kalkspat-Optik verwendet wird, so daß auch Messungen im kurzwelligen Ultraviolett ausführbar sind. Bei allen diesen Messungen werden mit einigen photographischen Reihenaufnahmen (meistens genügen drei Reihen) die Einstellungen der Lichtschwächungssammellinsen für gleiche Schwärzung der photometrischen Vergleichsfelder aufgesucht.

Keilphotometrie. Sehr bequem zur Ermittlung von Absorptionsspektren auf photographischem Wege ist die Verwendung von keilförmigen Kuvetten oder Keilen vor dem Spektrographenspalt. Wenn man eine solche mit der absorbierenden Lösung gefüllte Keilkuvette vor einem langen Spektrographenspalt anbringt, so erscheint das Spektrumbild auf der photographischen Platte auf der einen Seite von einem kurven-

¹⁾ Martens u. Grünbaum, l. c.

²⁾ Hildebrand, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 349 (1908).

förmigen Schattenrand begrenzt (Fig. 6 der Tafel¹⁾). Diese Schattengrenze entspricht dem Schwellenwert, der je nach dem Spektralgebiet bei verschiedenen Dicken der Lösung in der Keilküvette erreicht wird²⁾. Sie steht also in Beziehung zu dem Extinktionsspektrum der betreffenden Substanz. Es ist klar, daß in die Form der Schattengrenze die spektrale Empfindlichkeitsverteilung für die photographische Platte und die Energieverteilung für die verschiedenen Strahlenarten in der Lichtquelle eingeht. Sie gibt daher im allgemeinen nur ein verzerrtes Bild der Extinktionskurve, die allerdings bei Verwendung immer desselben Plattenmaterials und derselben Lichtquelle für die absorbierende Lösung charakteristisch ist.

Quantitativ kann man die Extinktionskurve selbst bestimmen, wenn man vor dem Spalt einen für verschiedene Spektralgebiete geeichten Graukeil (S. 695) anbringt (die nach dem Rezept von Goldberg oder von der Ica hergestellten „Graukeile“ zeigen eine nach dem Ultraviolett ansteigende Keilkonstante α_k ³⁾), und durch diesen allein und mit der absorbierenden Lösung von bekannter Schichtdicke hindurch das Spektrogramm zweimal auf derselben Platte aufnimmt. Man muß dann die Höhe der Schattengrenze bei Anwesenheit (h) und Abwesenheit (h_0) der absorbierenden Substanz bestimmen und kann mit den Formeln

$$E_\lambda = \alpha_k (h_0 - h) \quad \text{und} \quad K_\lambda = \frac{E_\lambda}{c d}$$

in den einzelnen Spektrallinien die Extinktionen E_λ und die Extinktionskonstanten K_λ ermitteln. Näheres bei Ewest²⁾.

Hartley-Baly-Methode. Als eine Keilmethode zur photographischen Photometrie ist auch die bekannteste Anordnung nach Hartley zu betrachten, die besonders von Baly ausgebildet worden ist⁴⁾. Da der lange Spektrographenspalt nur schwierig gleichmäßig zu beleuchten ist, wird mit einem kurzen Spalt gearbeitet, und für jede Schichtdicke der absorbierenden Lösung ein besonderes Spektrum aufgenommen. Man erreicht die einer Keilküvette entsprechende stufenweise Veränderung der

¹⁾ Nach Uhler u. Wood: Carnegie-Institution Nr. 71, Washington 1907; Wood, Phys. Optics, S. 437.

²⁾ Man kann die Schattengrenze genauer festlegen, wenn man über die photographische Platte nach dem Vorschlag Luthers (Ewest, Diss., Berlin 1913) einen Gazestoff legt, dessen Maschen an der Grenze unsichtbar werden.

³⁾ Vgl. v. Halban u. Mitarbeiter, Zetschr. f. physik. Chem. **100**, 218 (1922); 112, 332 (1924). Hyman, Diss., Leipzig 1924.

⁴⁾ Genaue Anweisung für die Aufnahmen u. a. bei Reddellien in „Weyls organischen Arbeitsmethoden“, Bd. I, S. 280; Weigert, Opt. Methoden der Chemie, Leipzig 1925. Weiteres bei Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **10**, 152 (1913); Gelbke, ebenda **10**, 6 (1913) mit zahlreichen praktischen Hinweisen.

Schichtdicken mit dem S. 694 erwähnten Balyrohr, das mit der absorbierenden Lösung gefüllt wird. Um ein möglichst großes Intervall des Produktes cd mit einem normalen Balyrohr zu übergreifen, füllt man es nacheinander mit verschiedenen konzentrierten Lösungen. Damit in dem Serien-Spektrogramm die bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Spektren in regelmäßiger Weise aneinander anschließen, läßt man die Schichtdicken von Spektrum zu Spektrum in einer geometrischen Reihe anwachsen (Fig. 7 der Tafel).

Um Irrtümer bei der Aufnahme zu vermeiden, durch die das regelmäßige Aussehen des Spektrogramms verdorben wurde, ist es angenehm, sich vor der Aufnahme eine übersichtliche Tabelle herzustellen, in der man vorteilhaft die Rubriken in folgender Reihenfolge anordnet:

1. Stellung der Kassettenverschiebung; 2. laufende Nummer des Spektrums; 3. Konzentration; 4. Schichtdicke; 5. $c \cdot d$; 6. $\log c \cdot d$; 7. Raum für Ausmessungen am Negativ.

Die Einstellung der Lichtquelle (Fe-Bogen, Fe- oder Fe-Ni-Funken, Al-Funken unter Wasser, Quecksilberlampe usw. vgl. S. 686ff.) des Kondensors, Balyrohrs und der Innenblende des Spektrographen erfolgt nach S. 700 u. 705.

Die Einzelaufnahmen werden alle mit derselben Expositionszeit gemacht, die durch einen Vorversuch festgestellt wird. Kürzere Aufnahmezeiten als fünf Sekunden sind mit einfachen Mitteln (primitiver Momentverschluß) schwer zu reproduzieren, längere als einige Minuten würden die Dauer der Gesamtaufnahme unbequem verlängern.

Man beginnt die eigentliche Aufnahme mit dem Bezugsspektrum an geeigneter Stelle der Platte und füllt dann das Balyrohr mit der verdünntesten Lösung in der kleinsten Schichtdicke. Die Aufnahmen werden dann in der Reihenfolge der geometrisch wachsenden cd nach der vorbereiteten Tabelle ausgeführt. Bei unbekannten Stoffen ist es vorteilhaft, eine Probeaufnahme mit einem möglichst weiten cd -Intervall in großen Stufen herzustellen, und bei der eigentlichen Aufnahme dann die Stufen feiner zu unterteilen.

Die Ausmessung des Spektrogramms erfolgt nach dem Vorschlag von Hartley und Baly so, daß in jedem Spektrum mit einer Wellenlängenskala (S. 704) die Wellenlänge oder Schwingungszahl der letzten sichtbaren Spektrallinie ermittelt und in die Spalte 7 der Tabelle eingetragen wird. Hierbei wird man deutlich die Unsicherheit bemerken, welche in die Ausmessung durch die verschiedene Intensität der einzelnen Linien hineinkommt, da natürlich eine starke Linie der Lichtquelle noch bei größeren Schichtdicken erscheint als eine schwächere.

Man erkennt diese Unregelmäßigkeiten im Spektrum leicht als nicht durch die absorbierende Substanz bedingt und eliminiert sie bei der Konstruktion der Kurven gefühlsmäßig. Doch wird natürlich hierdurch der objektive Wert der Messung wesentlich beeinträchtigt. Man trägt dann den zu einem Spektrum gehörigen Wert $\log c \cdot d$ über den ausgemessenen Wellenlängen oder Schwingungszahlen als Abszisse auf der Ordinate auf und verbindet die so gefundenen Punkte durch eine „Schwingungskurve“, welche dieselbe Form wie die Schattengrenze in den Spektrenserien hat. Fig. 7 der Tafel gibt die Aufnahme von KNO_3 in Wasser wieder.

Um negative Logarithmen auf der Ordinate zu vermeiden, ist es üblich, nicht $\log c \cdot d$ direkt, sondern den Logarithmus der Schichtdicke aufzutragen, bei der die Lösung von der kleinsten Konzentration den Wert von $c \cdot d$ haben würde. (Beispiele in der neueren organischen Literatur.)

Bei der Diskussion der Spektrogramme sind die Anschlußstellen der bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Spektrenserien von Bedeutung, da sie einen qualitativen Aufschluß über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ergeben und darüber entscheiden, ob man überhaupt die beobachtete Kurve als charakteristisch für einen bestimmten absorbierenden Stoff anzusehen hat. Eine Verschiebung der Grenzwellenlängen bei verschiedenem c und gleichem $c \cdot d$ deutet auf Abweichungen von dem Gesetz hin. Doch muß man sich hier vor Täuschungen bewahren, welche durch Eigenabsorption des Lösungsmittels und durch ungleichmäßige Beleuchtung bei verschiedenen Schichtdicken in die Resultate hineinkommen können. Besonders auf die Reinigung der organischen Lösungsmittel ist deshalb große Sorgfalt zu verwenden (S. 598¹).

Quantitative photographische Spektralphotographie. Wegen der S. 718 erwähnten Verzerrung der Schwellenwertkurven ist die Hartley-Bailey-Methode nur als eine halbquantitative zu betrachten. Ihr quantitativer Wert besteht darin, daß bei Verwendung desselben Plattenmaterials und derselben Lichtquelle die Form der Schwingungskurve bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für eine bestimmte absorbierende Substanz charakteristisch ist. Es lassen sich dann auch Konzentrationsbestimmungen an einer unbekannten Lösung ausführen²), wobei die Fehlergrenzen wegen der Unsicherheit der Festlegung des photographischen Schwellenwertes allerdings ziemlich groß sind.

¹) Angaben hierfür bei Reddelien l. c. und bei Henri, Bull. Soc. chim. biol. 6, 299 (1924). Scheibe, May, Fischer, Ber. 57, 1335 (1924).

²) Vgl. Huttig, Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 172 (1914)

Das Prinzip der Serienaufnahmen nach Hartley-Baly ist von Henri¹⁾, Schäfer²⁾, Lifschitz³⁾, Hilger⁴⁾, Scheibe⁵⁾, Winther⁶⁾ und Weigert und Hyman⁷⁾ zur Ermittlung quantitativer Extinktionskurven ausgebildet worden, indem ganz allgemein die in den Absorptionsspektren der Lösungen auftretenden Schwärzungen mit den Schwärzungen in einem bekannten Spektrum verglichen werden. Die Vergleichsspektren werden bei Henri mit Einschaltung des reinen Lösungsmittels, aber mit einer kleineren Expositionszeit t_0 zwischen je zwei Lösungsspektren mit der Expositionszeit t gedruckt (Fig. 8 der Tafel vgl. S. 722). Sie erscheinen dadurch auf dem Negativ im allgemeinen weniger geschwärzt als die Lösungsspektren in ihren Durchlässigkeitsgebieten, und es läßt sich zwischen diesen und den Bandengebieten eine oder mehrere Wellenlängen auffinden, welche im Lösungs- und Lösungsmittelspektrum gleich stark geschwärzt erscheinen. Für diese Wellenlängen gilt dann

$$E = p \log \frac{t}{t_0}; \quad k = \frac{p}{cd} \log \frac{t}{t_0},$$

weil nach dem Schwarzschild'schen Gesetz (S. 700) die Schwärzung für $\iota \cdot t^p = \text{const.}$ dieselbe ist. (Die Einheiten von c und d angeben!)

Die Genauigkeit, mit der die Extinktion und damit auch die Extinktionskonstante bestimmt werden kann, hängt von der photometrischen Genauigkeit ab, mit der die Wellenlänge gleicher Schwärzung in den beiden Vergleichsspektren bestimmt werden kann. Sie wächst also, je unmittelbarer die beiden Spektren aneinandergrenzen (richtige Einstellung der Spaltlänge und der Kassettenverschiebung), je größer die Vergleichsfelder sind (Untersuchung mit einer Lupe oder einem schwach vergrößernden Mikroskop), je weniger die zu vergleichenden Stellen strukturiert sind (Verwendung einer Lichtquelle, die einen kontinuierlichen Grund liefert, und Vergleich der Schwärzungen mit einer engen Spaltblende), je richtiger man sich an den gemessenen Stellen in dem „geraden Stück der Schwärzungskurve“ befindet und je kleinere Helligkeitsdetails in diesem Gebiet wiedergegeben werden (Verwendung hart

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1804 (1913); Physik Zeitschr. **14**, 576 (1913).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 25 (1920).

³⁾ Zeitschr. f. wiss. Photogr. **16**, 140 (1916).

⁴⁾ Druckschrift A. v. Hilger-Ltd., London; Soc. **115**, 312 (1919); Scient. Pap. Bur. of Stand. **18**, 128 (1921), Soc. **115**, 312 (1919).

⁵⁾ Scheibe, May, Fischer l. c.

⁶⁾ Zeitschr. f. wiss. Photogr. **22**, 33, 125 (1923).

⁷⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **1925**; Hyman, Diss., Leipzig 1924.

arbeitender Platten und lange Entwicklung). Die Einstellungsgenauigkeit ist wegen der verschieden starken Schwärzung der Platten in dem Vergleichsspektrum im allgemeinen nicht bei allen Wellenlängen gleich. Hierauf muß bei der Diskussion Rücksicht genommen werden, wobei die Tabelle auf S. 716 einen Anhalt geben kann. Der Fehler, der durch die ungenaue Kenntnis der Schwarzschild'schen Konstante p , die man für das ganze Spektrum konstant annehmen kann, in die Resultate hineinkommt, ist meistens neben den anderen Unsicherheiten zu vernachlässigen, da p nur eine konstante Verschiebung der logarithmischen Extinktionskurve um $\log p$ bewirkt. Hierüber und über die allgemeine Reproduzierbarkeit der Messungen vgl. Ley und Volbert¹⁾, Mecke und Ley²⁾.

Bei den anderen S. 721 erwähnten, auf demselben Prinzip der Vergleichsmessungen beruhenden quantitativen Methoden der photographischen Photometrie wird bei Schäfer und Hilger eine besonders genaue Angrenzung der beiden zu vergleichenden Spektren durch ein Quarzdoppelprisma vor dem Spalt erreicht (vgl. auch Schaum³⁾), und bei Hilger und Scheibe die Expositionszeit für die Lösungsmittelspektren durch einen rotierenden Sektor mit kleinerem Sektorwinkel als bei den Lösungsspektren verkleinert (Fig. 8 der Tafel). Die Berechnungsart ist dieselbe wie bei Henri. Man ist aber von dem durch die zeitliche Inkonzanz der Lichtquelle hervorgerufenen Fehler frei, weil beide Vergleichsspektren von derselben Lichtquelle gleichzeitig erzeugt werden. Das Schwarzschild'sche Gesetz wird bei Schäfer durch Verkleinerung der Lichtintensität durch Abstandsvergrößerung der Lichtquelle und bei Winther durch Einschaltung eines engmaschigen Drahtnetzes auf dem Kondensor eliminiert. Die Belichtungszeit für beide Vergleichsspektren ist dieselbe. Wenn man das logarithmische Verhältnis der Lichtschwächung E_0 kennt, ist für die Wellenlängen gleicher Schwärzung $E = E_0$ und $K = \frac{E_0}{cd}$. Bei der Methode von Lifschitz wird die Platte und die Lichtquelle durch eine Aufnahme einer bekannten absorbierenden Normallösung geeicht, und bei der von Weigert-Hyman werden zwei normale Hartley-Baly-Spektrenserien auf einer Platte aufgenommen, die eine jedoch unter Einschaltung eines neutralgrauen Drahtnetzes. Es wird also gewissermaßen mit einer Keilkuvette und einer konstanten Zusatzextinktion durch das Netz N photographiert und die Extinktionskonstante berechnet sich aus

¹⁾ Zeitschr. f. wiss. Photogr. 23, 41 (1924).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 111, 397 (1924).

³⁾ Zeitschr. f. wiss. Phot. 19, 56 (1919).

den c_d -Schwellenwerten in den beiden Spektrenserien für jede Wellenlänge besonders¹⁾ nach

$$\left[\log \frac{I_0}{I} \right]_{\text{Schwelle}} = k c_1 d_1 = k c_2 d_2 + N; \quad k = \frac{N}{c_1 d_1 - c_2 d_2}.$$

Es liegt in der Natur des Prinzips der Vergleichsspektren, daß die Wellenlänge gleicher Schwärzung auf den steil abfallenden Rändern der Absorptionsbanden, wo die Schwärzung in dem Lösungsspektrum auf einen sehr kurzen Teil des Spektrums von hohen zu niedrigen Werten abfällt, sehr scharf angegeben werden kann. Doch ist diese Genauigkeit eine nur scheinbare, da eine nur kleine Verschiebung der Kurven in der Horizontalrichtung schon sehr große Veränderungen in der Extinktionskonstante zur Folge hat. Hierauf ist bei der Diskussion der Gültigkeit oder Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes zu achten.

Eine andere, etwas mühsamere Methode der quantitativen photographischen Spektralphotometrie beruht auf der vollkommenen Ausmessung der Spektrenschwarzen mit einem Mikrophotometer²⁾ (S. 711).

Die photographische Spektralphotometrie genügt bei richtiger Diskussion ihrer Fehlermöglichkeiten zur Behandlung zahlreicher optischer Absorptionsprobleme. Sie kann mittels sinngemäßer Abänderung der Keilmethoden auch zur Bestimmung der relativen Intensitätsverteilung in einem Emissionsspektrum gebraucht werden, oder bei absoluter Eichung der Aufnahmeplatte mit einer Lichtquelle bekannter Energieverteilung auch zur Messung der Energieverteilung in einer unbekannten Lichtquelle³⁾. Ebenso erlaubt sie die Ermittlung des Empfindlichkeitspektrums der photographischen Materialien selbst.

Thermoelektrische und lichtelektrische Spektralphotometrie. Die Verwendung der objektiven thermoelektrischen und lichtelektrischen Methoden erfolgt nach denselben Prinzipien, die S. 710 besprochen wurden. Die thermoelektrischen sind zur Untersuchung des ultraroten Spektralgebiets unerlässlich⁴⁾ und werden mit Spiegel-Spektralapparaten

¹⁾ Es wird also nicht, wie bei der anderen Methode, die Wellenlänge für eine bestimmte Extinktion gesucht, sondern es kann die Extinktion für jede beliebige Spektrallinie einzeln bestimmt werden.

²⁾ Eckert u. Pummerer, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 599 (1914); Henri, Journ. de Phys. et le Rad. (8) 3, 184 (1922).

³⁾ Vgl. Dorgelo, Zeitschr. f. Phys. 13, 206 (1923), 31, 827 (1925).

⁴⁾ Henri, l. c.; Études de Photochimie, Paris 1919, S. 34; Gibson u. Mitarb., Scient. Papers of the Bur. of Stand. 18, 138 (1921); Mecke u. Ley, Zeitschr. f. physik. Chem. 111, 390 (1924). Zusammenfassung bei Laski, Erg. d. exakt Naturw. III, Berlin 1924, S. 86.

ausgeführt, die keine absorbierenden Glasteile enthalten (Hilger-London, Fueß, Leiss-Berlin-Steglitz). Die Messungen müssen einzeln für jedes Spektralgebiet gemacht werden, das durch einen Monochromator je nach der verlangten Genauigkeit mehr oder weniger rein isoliert wird. Die Bestimmungen erfordern in allen Fällen sehr viel mehr Zeit und Mühe wie die S. 720 bis 723 beschriebenen einfachen photographischen Methoden, welche meist innerhalb zwei Stunden auszuführen sind, und mit einem Blick die Eigenschaften der untersuchten Substanz im ganzen sichtbaren und ultravioletten Spektrum zu übersehen gestatten. Die schwierigeren objektiven Messungen sind aber im ultraroten und ultravioletten Spektralgebiet¹⁾ z. B. dann nicht zu umgehen, wenn kleine Abweichungen vom Beerschen Gesetz mit Sicherheit nachgewiesen werden sollen, die zu weiteren theoretischen Schlüssen führen können¹⁾. Bei solchen spektralphotometrischen Präzisionsbestimmungen ergeben sich auch Abweichungen vom Lambertischen Gesetz (Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke), wenn das untersuchte Spektralgebiet in einer steil abfallenden Absorptionsbande zu weit gewählt wurde. Sie können durch engere Spalte des Monochromators verringert werden, wobei jedoch die geringere Lichtintensität des austretenden Lichts eine Grenze setzt.

Messungen im reflektierten Licht. Bei der spektralphotometrischen Untersuchung regelmäßig oder diffus reflektierten Lichtes ist die richtige Zuleitung des reflektierten Lichtstroms zum Photometer wichtig. Im allgemeinen sind die spektralen Unterschiede in den Intensitätskurven bei Oberflächenfarben geringer, als wenn das Licht durch eine absorbierende Substanz hindurchtritt. Es wird hier meistens der von der reflektierenden Oberfläche zurückgeworfene Bruchteil des auffallenden Lichtes angegeben, da die Schichtdicke und Konzentration der färbenden Substanz wegen der ungeordneten Lichtbewegung innerhalb der Oberflächenschicht meistens keine einfache, gesetzmäßige Beziehung zur Lichtschwächung hat. Das direkt von der Oberfläche reflektierte, ungefärbte Licht, die „Albedo“, nivelliert die Intensitätsunterschiede in den Maximis und Minimis der Reflexion²⁾.

Kolorimetrie. Wenn das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz

¹⁾ Vgl. S. 710 und 711 und die dort angegebene Literatur über lichtelektrische Photometrie. Besonders in den Arbeiten v. Halbans und seiner Mitarbeiter sind die Bedingungen zur lichtelektrischen Spektralphotometrie ausführlich diskutiert.

²⁾ Vgl. Goldberg, Der Aufbau d. fotogr. Bildes, S. 10; Hennig u. Heuse, Zeitschr. f. Phys. 10, 111 (1922).

im sichtbaren Spektralgebiet gultig ist, lassen sich häufig die S. 714 erwähnten spektralphotometrischen analytischen Bestimmungen durch die einfacheren kolorimetrischen ersetzen. Wenn für zwei Lösungen die Bedingung $c \cdot d = \text{const.}$ erfüllt ist, erscheinen beide in durchfallendem weißem Licht in gleicher Farbe. Sind c_0 und c die bekannte und unbekannte Konzentration eines färbenden Stoffes, dann gilt

$$c_0 d_0 = c d \quad \text{und} \quad c = c_0 \frac{d_0}{d},$$

und man kann daher durch experimentelle Bestimmung des Schichtdickenverhältnisses $\frac{d_0}{d}$ der unbekannten und bekannten Lösung

die unbekannte Konzentration optisch ermitteln. In den ganz einfachen Instrumenten (Kruß-Hamburg) können die Schichtdicken durch Zu- und Ablassen der Lösung in den beiden Bestrahlungszyklindern verändert werden. Sie sind nur noch selten im Gebrauch. Die Einstellgenauigkeit der Farben wird durch die gute optische Angrenzung der beiden zu vergleichenden gefärbten Felder verbessert. In Fig. 500 ist dies durch Abkratzen des Belags an einer Stelle des ersten Spiegels erreicht, so daß man durch die glasklaren Stellen das vom zweiten Spiegel aus dem zweiten Rohr kommende Licht beobachten kann. Man verändert dann die Schichtdicken der durchstrahlten Lösung, bis die nötigenfalls mit einer Lupe anvisierte Trennungslinie der beiden in den Spiegeln beobachteten Felder bei gleichem Farbton verschwindet. Die unteren ebenen Verschlussplatten werden angekittet. Schott u. Gen. liefern Kolorimeter-Rohre mit angeschmolzenen Platten (vgl. S. 693). Um bei Kolorimetern die beiden Vergleichsfelder optisch gut nebeneinander zu rücken, sind die in den Fig. 501 und 502 angedeuteten Kombinationen von zwei Prismen oder zwei dicken Glasplatten üblich (vgl. hierzu auch S. 707).

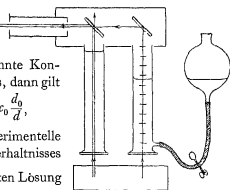


Fig. 500.

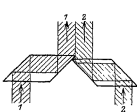


Fig. 501.

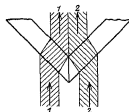


Fig. 502.

Bedeutend leichter lassen sich die Beobachtungen mit einem Kolorimeter nach dem Eintauchprinzip ausführen (Kruß-Hamburg, Schmidt und Haensch-Berlin). Fig. 503 stellt die Anordnung nach Dubosq dar, bei der das von einer weißen diffus reflektierenden Platte kommende Licht auf zwei Wegen zu einem Lummer-Brodhunschen Vergleichswürfel und dann durch ein Okular, das auf die Trennungslinie in dem Würfel scharf eingestellt ist, in das Auge gelangt. In dem kleinen Glaswürfel befindet sich eine Vergleichslösung von bekannter Konzentration und Schichtdicke, während die Schichtdicke der unbekannten Lösung durch den Eintauchzylinder mit unterer ebener Verschlußplatte bis zur gleichen Färbung der Vergleichsfelder mit einem Zahntrieb verändert

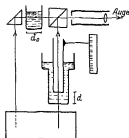


Fig. 503.

und an einer Teilung mit Nonius abgelesen werden kann. Bei dem Kolorimeter von Stammer (Kruß, Schmidt u. Haensch) ist der Tauchzylinder durch eine über eine Rolle laufende Schnur mit einem Gegengewicht verbunden und läßt sich leicht in der richtigen Höhe einstellen. An Stelle der in dem Würfel des Dubosqschen Instrumentes befindlichen Normallösung kann man auch feste Farbfilter der gleichen Färbung wie eine häufiger untersuchte Flüssigkeit benutzen. Für das Stammersche Kolorimeter, welches speziell zur Untersuchung gelbbrauner Zuckersäfte verwendet wird, werden dem Instrument bestimmte Normalglasplatten beigegeben.

Für laufende technische kolorimetrische Bestimmungen, bei denen immer wieder dieselbe Färbung untersucht wird, empfiehlt es sich, die Vergleichslösung mit einem beständigen Farbstoff zu färben und sie in einer keilförmigen, verschlossenen Kuvette zu benutzen, die in senkrechter Richtung fein verstellbar ist. Man läßt dann die Flüssigkeitsdicke der unbekannten Lösung unverändert und verändert die Stellung der Keilkuvette bis zum gleichen Farbton. Das etwas umständlich zu reinigende Tauchrohr wird dabei vermieden. Nach diesem Prinzip sind die Kolorimeter von Gallenkamp (H. Heele, Berlin) und von Authenrieth und Königsberger (F. Hellige u. Co., Freiburg i. Br.) konstruiert. Dem letzteren Instrument sind einige Keilküvetten für häufig zu untersuchende Färbungen (KMnO_4 ; Titansäure - H_2O_2 usw.) und Tabellen beigegeben, die aus der Einstellung der Kuvette direkt den Gehalt der unbekannten Lösung ablesen lassen.

Neben der möglichst unmittelbaren Angrenzung der beiden gefärbten Vergleichsfelder ist ihre gleichmäßige Beleuchtung für exakte

Messungen unbedingt erforderlich. Die reflektierenden weißen Flächen werden deshalb aus mattiertem Milchglas hergestellt, das so durch das Tageslicht oder die künstliche Lichtquelle beleuchtet werden muß, daß die Felder ganz gleichartig erscheinen, wenn beide Vergleichsgefäße Wasser enthalten. Dies läßt sich leicht durch geeignete Aufstellung des Instrumentes und der Lichtquelle erreichen. Die Aufstellung muß dann unverändert bleiben. Dies kann durch Anbringung von Kolorimeter und Lampe in einem primitiven Gestell erreicht werden, das gleichzeitig das Auge vor dem direkten Licht der Lampe schützt.

Die Grenze der physiologischen Einstellgenauigkeit (S. 707) auf etwa 1% der Helligkeit der Vergleichsfelder ist bei den Kolorimetern häufig etwas leichter zu erreichen als bei den photometrischen Messungen, weil zu den Helligkeitsunterschieden in der Nähe der Gleichheitseinstellung auch noch auffallende Farbenunterschiede hinzukommen. Man kann nach Donnan diesen Effekt noch durch einfaches Anbringen farbiger Filter am Okularrohr unterstützen. Hat man z. B. zwei blaue Flüssigkeiten zu vergleichen, so schaltet man ein gelbes Filter von solcher Farbe ein, daß ein möglichst neutrales Grün entsteht. Ist auf der veränderlichen Seite die Schicht zu dünn, so erscheint sie nicht nur heller, sondern mehr gelbgrün. Ist sie zu dick, dunkler und mehr blaugrün. Ähnliches erreicht man mit einem roten Schirm, der ein neutrales Violett erzeugt. Man kann für jede farbige Lösung, die zu untersuchen ist, einen oder mehrere besonders geeignete Schirme aufsuchen. Da meistens größere Reihen mit Lösungen der gleichen Farbe zu untersuchen sind, lohnt sich einige Sorgfalt in dieser Richtung durch erhebliche Erleichterung der Messung. Die farbigen Filter stellt man sich nach S. 695 aus Gelatineblättchen her, die man am Okular, möglichst am Ort der Austrittspupille anbringt. Mittels Farbkeilen kann man leicht die richtige Färbung durch Probieren ermitteln.

Die Empfindlichkeit der kolorimetrischen Konzentrationsbestimmungen ist nach der Tabelle auf S. 716 je nach der Extinktion in den stark absorbierenden Spektralgebieten, also je nach der Reinheit der Färbung verschieden. Sie kann eine Genauigkeit von etwa 0,5 % erreichen. Die Extinktion darf nicht zu groß sein, da dann kleine Änderungen den Farbton des durchgelassenen Lichtes, der ja gemessen wird, nur wenig verändern.

Bei stark absorbierenden Flüssigkeiten ist es besser, die Okularfarbfilter so rein zu färben, daß praktisch nur das Spektralgebiet maximaler Absorption hindurchgelassen wird. Die kolorimetrischen Beobachtungen gehen dann in normale photometrische über, bei denen die Veränderung

der Lichtintensität der Vergleichsfelder wie bei den Keilphotometern durch Schichtdickenänderungen der durchstrahlten Flüssigkeit geschieht. Die Meßgenauigkeit kann hierdurch häufig verbessert werden. Durch Kombination eines Spektroskops oder Monochromators mit einem Kolorimeter¹⁾ entstehen Spektralkolorimeter (Schmidt und Haensch-Berlin, Zeiß-Jena), mit denen man das optimale Spektralgebiet leicht aussuchen kann. Eine eigentliche „kolorimetrische“ Messung findet zwar hierbei nicht statt. Man spricht aber ganz allgemein von „Kolorimetrie“, wenn es bei der photometrischen Messung nicht auf die Feststellung der Extinktionskonstante, sondern auf den direkten Vergleich zweier optisch annähernd gleichartiger Systeme ankommt. So sind auch die objektiven photometrischen Methoden „kolorimetrisch“ zu verwerthen, wodurch die Genauigkeit der subjektiven Meßmethoden erheblich gesteigert werden kann. v. Halban und Ebert²⁾ haben eine lichtelektrische „Feinkolorimetrie“ vorgeschlagen, bei der die geringen Absorptionsunterschiede zweier fast gleicher Lösungen mittels eines Keils oder eines rotierenden Sektors bis auf etwa 0,2 % genau bestimmt werden können. Die Verwendung eines Monochromators ist hierfür unerläßlich, doch können die zur Messung kommenden Spektralgebiete breiter sein als bei der lichtelektrischen Spektralphotometrie, wodurch viel an Helligkeit und Genauigkeit gewonnen wird³⁾.

Als eine besondere Art der Kolorimetrie ist die „Nephelometrie“ zu betrachten, welche auf einer quantitativen Bestimmung der bei einer Reaktion eintretenden Trübung beruht⁴⁾. Man beobachtet die zu vergleichenden, in zwei Reagenzgläsern befindlichen trüben Lösungen von oben und beleuchtet sie bei sonst gut durchgeführtem Lichtschutz von der Seite in verschiedener, einstellbarer Schichthöhe. Die Trübung erscheint um so heller, je größer die Höhe h der von der Seite beleuchtete Schicht ist, und man stellt sie so ein, daß die beiden Flüssigkeiten durch die Trübung gleich hell erscheinen. Die Konzentration der unbekannten Lösung erhält man dann aus der Konzentration c_0 der bekannten, mit dem Verhältnis $h_0:h$ der beleuchteten Schichthöhen. Die beiden Vergleichsfelder

¹⁾ Martens, Physik. Zeitschr. 1, 182 (1900).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 112, 359, 367 (1924).

³⁾ Eine einfache kolor. Methode bei Michaelis u. Gyemant, Biochem. Zeitschr. 109, 208 (1920).

⁴⁾ Richards, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 8, 268 (1895), Am. Chem. Journ. 31, 235 (1904), Richards u. Stähler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 3621 (1906); Köthner, Chem.-Ztg. 31, 901 (1907), Schoeller, Diss., Leipzig 1921; Kleinmann, Biochem. Zeitschr. 99, Heft 4, 5, 6, Feigl, Biochem. Zeitschr., Bd. 102.

werden zum feineren Vergleich mit den bekannten Mitteln direkt nebeneinander verlegt¹⁾).

Farbenmessung. Die Farbe, in der ein Objekt in der Aufsicht oder Durchsicht in weißem Licht erscheint, ist zwar häufig mit seinen selektiven Absorptionseigenschaften verknüpft, doch sind die Farbenempfindungen so innig mit der mehr oder weniger unvollkommenen Farbentüchtigkeit unseres Auges verknüpft, daß eine eindeutige Charakterisierung eines chemischen Systems durch seine Farbe unmöglich ist²⁾.

Farbenmessungen werden meistens von drei Gesichtspunkten aus angestellt. Der erste physiologische hat das Ziel die Farbentüchtigkeit des Auges zu untersuchen³⁾. Das zweite Ziel, von Farbenmessungen ist ein vorwiegend technisches zur Untersuchung der Farbenwirkung technischer Farbstoffe. Hierfür werden die zu prüfenden Farben mit Normalfarben verglichen. Doch muß darauf geachtet werden, daß der Vergleich möglichst unter ähnlichen Bedingungen stattfindet, für welche die Farbenwirkung berechnet ist. Beobachtungen mit photometerartigen Konstruktionen, bei denen ein kleines Gesichtsfeld in einem verdunkelten Raum mit dunkel adaptiertem Auge beobachtet wird, führen meist zu vollkommen unbrauchbaren Resultaten.

Den praktischen Bedürfnissen ist das Wilhelm Ostwaldsche System der **Farbenmessung** weitgehend angepaßt. Es beruht darauf, den Farbenton einer Farbe nach seiner Stellung (00–99) in einem hundertteiligen Farbenkreis, der von Gelb über Rot, Purpur, Blau, Grün zum Gelb zurückführt, zu bestimmen und dann den relativen Anteil der Vollfarbe v , des Weiß und Schwarz in der unreinen Farbe zahlenmäßig festzulegen, so daß man jeden beliebigen Farbenton durch drei Kennziffern definieren kann ($v + w + s = 1$), wenn die Vergleichsfarben auf demselben Material (Papier, Porzellan, Tuch usw.) aufgetragen sind. Die hundert Farben des Farbenkreises stellen mit ihrem verschiedenen Weiß- und Schwarzgehalt fast alle praktisch vorkommenden Farbtöne dar, die

¹⁾ Hersteller: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin; Schmidt u. Haensch, Berlin (auch Mikronephelometer); A. Krüß, Hamburg. „Trübungsmesser“ von Zeiß-Jena.

²⁾ Vgl. die Literatur über die physiologischen Täuschungsmöglichkeiten durch das Purkinje-Phänomen, die Kontrastercheinungen und Farbenumstimmungen in den Lehrbüchern der physiologischen Optik.

³⁾ Näheres u. a. bei Helmholtz, Physiolog. Optik; König, Gesammelte Abhandlungen Leipzig 1903; v. Kries, Abhandl. zur Physiologie d. Gesichtsempfindungen aus dem Physiolog. Institut zu Freiburg i. Br. Hamburg-Leipzig 1897–1918; Parsons, Colour Vision. Cambridge 1915.

nach dem Ostwaldschen System in einem übersichtlichen Farbenaltas zusammengestellt sind¹⁾).

Für wissenschaftliche Zwecke kommen die Vergleichsfarbenmessungen hauptsächlich zur bequemen Beschreibung der Farben kolloider Systeme in Betracht. Da in diesen Fällen das Beersche Gesetz meistens ungültig ist, würde die Ermittlung eines Extinktionsspektrums keine eindeutige Charakterisierung des betreffenden Systems ermöglichen. Die leichter und schneller auszuführenden Farbmessungen genügen dann meistens zur Unterstützung der Beschreibungen.

Arten der Farben. Das dritte Ziel der Farbenuntersuchung dient zur Festlegung der Art, wie die Färbung einer Oberfläche zustande kommt, da sie auf die Eigenschaften des betreffenden Stoffes Rückschlüsse erlaubt. Man unterscheidet hier ganz allgemein zwischen Körperfarben, Farben trüber Medien und Schiller- oder Interferenzfarben. Die ersten sind auf die Gegenwart selektiv absorbierender oder abbeugender Bestandteile in der Oberfläche zurückzuführen. Eine besondere Art von Körperfarben ist in der farbigen „metallischen Reflexion“ von festen Farbstoffen und sehr konzentrierten Lösungen bekannt. Die Schillerfarben sind meistens Farben dünner Blättchen, und die eigentliche Substanz kann dabei ungefärbt sein. Ihre qualitative Unterscheidung ist am einfachsten möglich, wenn man die farbige Oberfläche in optischen Kontakt mit einem durchsichtigen Medium von größerem Brechungsindex als Luft bringt (z. B. Beobachten unter Benzol usw.). Dabei bleiben reine Körperfarben und die Farben trüber Medien fast unverändert (nur die Albedo vermindert sich), metallisch reflektierende Oberflächen verändern ihren Farbton vollkommen. Schillerfarben ändern sich nur wenig, doch lassen sie ihre Verschiedenheit von den Körperfarben durch die Abhängigkeit der Oberflächenfarbe von der Beobachtungsrichtung erkennen²⁾. Wegen der Verwendung der Farben dünner Blättchen zur Messung sehr geringer Schichtdicken sei auf die Literatur verwiesen³⁾.

¹⁾ Vgl. die Zusammenfassungen von Wilhelm Ostwald, *Physik. Zeitschr.* 1916, 388; *Zeitschr. f. physik. Chem.* 91, 129 (1910), 92 222 (1918); *Zeitschr. f. Elektrochem.* 28, 398 (1922), und die „Farbenlehre“, Bd. I–V, die ebenso wie die *Farbenatlanten* und die *Meßinstrumente* im Verlag Unesma, Leipzig, erschienen sind.

²⁾ Näheres hierüber bei Wiener, *Wied. Ann.* 55, 225 (1895); Süffert, *Zeitschr. f. Morphologie u. Ökologie d. Tiere* 1, 171 (1924); Schaum, *Zeitschr. f. wiss. Photogr.* 23, 40 (1924), Walter, *Art. „Farbe“ im Handwörterbuch der Naturwissenschaft*, Bd. III.

³⁾ O. Wiener, *Wied. Ann.* 31, 629 (1887), Schell, *Ann.* 35, 711 (1911); Born, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* (3) 2, 54 (1921); Bietz, *Zeitschr. f. Phys.*

Energiemessungen. Zur Prüfung der Quantenbeziehungen bei chemischen, besonders photochemischen Prozessen ist die Messung der aus der Strahlung absorbierten Energie erforderlich. Sie ist gleich der auf ein Reaktionssystem auffallenden Energie E , multipliziert mit dem absorbierten Bruchteil $\alpha = \frac{(I_0 - I)}{I_0}$, α ist photometrisch oder spektral-photometrisch zu bestimmen.

Den kalorischen Wert der auffallenden Energie bestimmt man am einfachsten mit Thermoelementen, Thermosäulen (S. 710, 723) oder Bolometern, die in der Ebene der Auffangfläche des lichtempfindlichen Systems aufgestellt sind, und die mit der Hefnerkerze auf Energie geeicht sind. Die Hefnerkerze muß bei der Eichung gut vor Luftzug geschützt brennen und zwischen Kerze und das ohne Abschlußplatte benutzte Auffanginstrument müssen mehrere Diaphragmen eingeschaltet werden, welche nur die Strahlung der Kerzenflamme selbst und nicht die der heißen Verbrennungsprodukte zum Auffanginstrument gelangen lassen. Die Hefnerkerze strahlt nach Gerlach¹⁾ in einer Sekunde $2,25 \cdot 10^{-5}$ cal oder 900 erg auf 1 cm^2 einer in 1 m Abstand aufgestellten Auffangfläche. Wegen der nötigen Vorsichtsmaßregeln bei der Eichung vgl. Gerlach l. c. Wenn man den Ausschlag s_0 an dem Galvanometer bestimmt hat, den die Hefnerkerze in 1 m Abstand bei Bestrahlung der geschwarzten Lötstelle der Thermosäule oder des Bolometerstreifens ergeben hat, ist die auf eine Oberfläche $O \text{ cm}^2$ des lichtempfindlichen Systems in der Zeit t Sekunden auffallende Strahlungsenergie E

$$E = \frac{O s t}{s_0} 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ cal,}$$

wenn s den Ausschlag angibt, den das thermoelektrische Instrument in den bei dem Versuch wirksamen Strahlen am Galvanometer bewirkt. Bei dieser eigentlichen Messung wird das Auffanginstrument mit einer Quarz-, Steinsalz- oder Glasplatte abgeschlossen gehalten, um es gegen Luftströmungen unempfindlicher zu machen. Hierdurch treten Reflexionsverluste R auf, die nach der Fresnelschen Reflexionsformel

$$R = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2}$$

aus dem Brechungsexponenten n der Verschußplatte zu berechnen sind. Die beiden Flächen einer Glasplatte vom Brechungsexponenten 1,5

32, 93 (1925); Tamman u. Mitarb., Zeitschr. f. anorg. Chem. 123, 196 (1922); 128, 180 (1923); 135, 127 (1924), Tab. für AgJ Landolt-Bornstein, III Aufl. 1905; S. 610.

¹⁾ Physik. Zeitschr. 14, 577 (1913); 21, 299 (1920).

bewirken einen Reflexionsverlust von etwa 8 %, so daß die gemessene Energie um 8 % hinter der die Abschlußplatte der Thermosäule oder des Bolometers treffenden zurückbleibt. Auf diese Verluste ist bei den Messungen immer zu achten¹⁾.

Flächenbolometer sind empfindlicher als Thermosäulen, aber im Gebrauch nicht so bequem wie die Thermosäulen, bei denen die ganze Meßeinrichtung aus dem Auffanginstrument und dem Galvanometer besteht, während gute Bolometermessungen einer komplizierteren Kompensationsschaltung bedürfen. Sie sind aber besonders im kurzwelligen Spektralgebiet, wegen der größeren zu bestrahlenden Fläche, den Thermosäulen vorzuziehen²⁾.

Indirekte Energiebestimmungen. Neben diesen direkten Messungen der Strahlungsenergie können auch photometrische indirekte Methoden verwendet werden, wenn man vorher eine Eichung des Spektralphotometers auf Energie vornimmt. Doch sind diese mit größeren Fehlern behafteten Methoden nur dann zu empfehlen, wenn keine Thermosäule oder Bolometer zur Verfügung steht. Geeignet ist besonders das Wannersche Spektralphotometer (S. 717), das eine mit konstanter Stromstarke gespeiste Glühlampe enthält, die in den verschiedenen Spektralgebieten energetisch an die Hefnerkerze angeschlossen werden muß. Aus dem mit dem Photometer gemessenen Intensitätsverhältnis des unbekannten Lichtstroms zu dem des Normallämpchens läßt sich die unbekannte Energie berechnen. Für Messungen im Ultraviolett ist das Fluorometer von Winther³⁾ geeignet (S. 712). Gerade im kurzwelligen Gebiet, wo man meist nur mit sehr geringen Energiebeträgen zu rechnen hat, für deren thermoelektrische Messung die normalen Galvanometer nicht ausreichen, wird die indirekte Messung auch mit dem Umweg über photographische, fluorometrische oder lichtelektrische Photo-

¹⁾ Vgl. O. Warburg u. Negelein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **102**, 255 (1922). Weiteres betr. Thermosäulen S. 710, 723; Selbstherstellung bei Paschen, *Ann. d. Physik* **33**, 736 (1910); Gerlach, ebenda **38**, 1 (1912); Kornfeld, *Zeitschr. f. wiss. Photogr.* **21**, 78 (1921); Moll, *Physik. Ber.* **5**, 1084 (1924); Eggert u. Noddack, *Zeitschr. f. Phys.* **20**, 302 (1924).

²⁾ Vgl. E. Warburg, *Berl. Akad. Ber.*, 1911, S. 746; 1914, S. 872; O. Warburg u. Negelein l. c.; Valentiner, *Ann. d. Physik* **31**, 275 (1910), Leimbach, *Ann. d. Physik* **33**, 307 (1910); Paschen, ebenda **38**, 30 (1912), Kurlbaum, *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.* **576**, 792 (1912). „Radiomikrometer“ vgl. Taylor u. Lewis, *Journ. Am. Chem. Soc.* **46**, 1606 (1924) (Reproduzierbarkeit bis 0,3 %). Über die Verwendung von Radiometern als einfache Instrumente der Energiemessung vgl. Westphal, *Zeitschr. f. Physik* **1**, 92, 431 (1920), **4**, 221 (1921).

³⁾ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **19**, 389 (1913); *Zeitschr. f. wiss. Photogr.* **22**, 33 (1922).

meter, die an die Thermosaule innerhalb des untersuchten Spektralgebietes angeschlossen sind, in einigen Fällen nicht zu umgehen sein.

Die Abschätzung der Genauigkeit der thermoelektrischen und bolometrischen Meßmethoden ist nicht allgemein möglich. Sie kann durch wirksamen Störungsschutz der Instrumente leicht weiter getrieben werden als die Reproduzierbarkeit der Energieströme selbst. So geht in alle Messungen, die auf Eichungen mit der Hefnerkerze beruhen, durch die Eichung selbst ein Fehler ein, der bei gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen mit etwa 5 % zu veranschlagen ist. Innerhalb dieser Fehlergrenze kann man bei entsprechend häufig wiederholten Messungen das Mittel auch bei relativ einfachen elektrischen Anordnungen halten. Die starken Lichtquellen, deren Einwirkung auf absorbierende Systeme untersucht werden soll, schwanken in ihrer Intensität meistens in sehr viel weiteren Grenzen.

Energieschätzungen. Häufig haben zur orientierenden Prüfung des Einsteinschen Gesetzes ziemlich rohe Energieschätzungen einen bedeutenden Wert. Sie sind bei Verwendung einer annähernd schwarz strahlenden Lichtquelle (Sonne, Kohlelichtbogen usw.), durch graphische Ausmessung der nach der Wienschen Strahlungsformel zu berechnenden Isotherme für die interessierenden Spektralgebiete durchzuführen¹⁾. Um hieraus die in das absorbierende System eintretenden Energiemengen abschätzen zu können, müssen bei künstlichen Lichtquellen der Energieverbrauch und die Entfernung und Größe der absorbierenden Oberfläche bekannt sein und bei Veröffentlichungen immer angegeben werden. Die Energieverteilung in der Quecksilberlampe bei Ladenburg und Winther²⁾. Bei Strahlungskonzentrationen durch Linsen, Hohlspiegel usw. müssen die Größen und Lagen der Eintrittsluke (Eintrittsspalt usw.), die scharf in dem lichtempfindlichen System abgebildet wird, der E. P. und ihre Abstände von der Lichtquelle bekannt sein. Außerdem müssen die Reflexionsverluste an Linsen- und Prismenflächen berücksichtigt werden. Bei vorsichtiger Schätzung kommt die Größenordnung der chemischen Energieausnutzung meistens richtig heraus, was in vielen Fällen genügt und eine Nachprüfung ermöglicht.

¹⁾ Für Tageslicht ausgewertet von Winther, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 11, 94 (1912); Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 338 (1913), Hertzprung, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 4, 46 (1906) Für die Wolfram-Punktlampe bei Wawilow, Zeitschr. f. Phys. 31, 753 (1925). Hefnerkerze: Ångström, Phys. Zeitschr. 5, 456 (1904).

²⁾ E. Ladenburg, Phys. Zeitschr. 5, 525 (1904), Winther, Zeitschr. f. Elektrochem. 70, 109 (1914); vgl. auch Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, Leipzig 1912, S. 16.

Eine vorsichtige Schätzung kann sogar manchmal einer unvollkommenen Energiemessung überlegen sein. Denn bei der Messung müssen die langwelligen Strahlen, die thermisch sehr stark, chemisch dagegen sehr schwach wirksam sind, vollkommen sicher ausgeschlossen sein, was mit Lichtfiltern nicht immer leicht ist (vgl. S. 696). Und die allein sichere Verwendung von Monochromatoren bedeutet fast immer einen sehr bedeutenden Energieverlust. Um mit spektral zerlegtem Licht im wichtigen ultravioletten Gebiet einigermaßen genaue Energiemessungen ausführen zu können, benötigt man ungeheuer mächtige Strahlungsquellen¹⁾.

Falls aus der energetischen Messung der spektralen Energieverteilung einer kontinuierlichen Lichtquelle Rückschlüsse auf den Energiegehalt bestimmter Spektralgebiete gezogen werden sollen, muß stets die Umrechnung vom prismatischen auf das normale Spektrum mit der Dispersionskurve durchgeführt werden (S. 702).

Photochemische Messungen. Ein photochemisches Problem muß notwendig in der Weise untersucht werden, daß die Strahlung in das absorbierende System eintreten kann. Hiernach haben sich das Material und die Form der Versuchsgefäße und alle Anordnungen für die Erhaltung konstanter Temperatur, Rührung und die Analysenmethode zu richten. Die Untersuchung der chemischen Umwandlung der Strahlung ist der Endzweck der Untersuchung. Der maximale für die Umformung der Strahlung überhaupt zur Verfügung stehende Teil der Strahlung, die totale absorbierte Lichtmenge L_{tot} ergibt sich nach S. 714 aus photometrischen Messungen. Dieser Betrag wird aber in den meisten Fällen nicht vollkommen photochemisch vernutzt, wenn das System außer dem eigentlichen lichtempfindlichen Bestandteil noch andere nicht lichtempfindliche absorbierende enthält, die entweder von Anfang an vorhanden waren oder durch die photographische Reaktion selbst entstehen. Für die theoretische Diskussion der photochemischen Messungen kommt nur der erste Anteil in Betracht, der aus der gesamten absorbierten Lichtmenge L_{tot} zu berechnen ist, wenn man die Extinktionen aller Bestandteile kennt. Wenn diese nach photometrischen Messungen $E_1, E_2, E_3 \dots$

¹⁾ E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 1911, 746; 1912, 216; 1913, 644; 1914, 872; 1915, 230; 1916, 314; 1918, 300, 1228, 1919, 960; Le Blanc u. Andrich, Zeitschr. f. Elektrochem 20, 543 (1914; Zeitschr. f. wiss. Phot. 15, 148 (1915) — Weiteres über thermische Energiemessungen bei O. Warburg u. Negelein l. c.; Winther, Zeitschr. f. physik. Chem. 108, 248 (1924); Weigert u. Schoeller, Berl. Akad. Ber. 1921, 646; Eggert u. Noddack, Berl. Akad. Ber. 1921, 631; Zeitschr. f. Physik 20, 299 (1923); 31, 922 (1925).

sind, ist z. B. die von dem lichtempfindlichen Bestandteil 1 des Systems absorbierte Lichtmenge L_1

$$L_1 = L_{\text{tot}} \frac{E_1}{E_1 + E_2 + E_3 + \dots}$$

Da bei photochemischen Vorgängen, die nicht in hoch verdünnten Gasen stattfinden, das Beersche Gesetz für die einzelnen Bestandteile meistens nicht gültig ist, ist es wichtig, die experimentellen Bedingungen der Untersuchung so einzurichten, daß praktisch alles Licht dem eigentlich lichtempfindlichen Stoff zugute kommt, um die gewöhnlich sehr komplizierten Verhältnisse nicht unnötig zu verwickeln. Hierzu sind häufig theoretische Überlegungen oder photochemische Vorversuche erforderlich, die auf den eigentlichen photochemischen Primärprozeß hinweisen. Nur für diesen gilt das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz, dessen Prüfung ein wesentliches Ziel moderner photochemischer Versuche ist.

Da der eigentliche Primärprozeß fast niemals direkt zu fassen ist, müssen die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß die analytisch festgestellten Endprodukte des Gesamtvorgangs, die erst in mehreren Zwischen- und Folgereaktionen aus dem Primärprozeß entstehen, stöchiometrisch mit ihm verknüpft sind. Der sicherste Weg hierfür besteht darin, ihn langsamer verlaufen zu lassen als alle Folgereaktionen. Doch ist er häufig nicht zu beschreiten, weil dann auch die Umsätze sehr gering sind. Allgemeine Regeln lassen sich wegen der Vielseitigkeit und in ihrer Natur meistens unbekannten Zwischenprozesse nicht angeben.

Einsteinsches Gesetz. Die Prüfung des Einsteinschen Gesetzes erfolgt allgemein durch Vergleich der „photochemischen Ausbeute“ oder des „effektiven photochemischen Äquivalents“ φ , welches die pro cal absorbierte Strahlungsenergie umgesetzte Stoffmenge in Gramm-Molen angibt, mit dem auf Grund des Einsteinschen Gesetzes zu berechnenden „indizierten photochemischen Äquivalent“ p

$$p = \frac{\lambda}{28540} \frac{\text{Mole}}{\text{cal}} (\lambda \text{ in } \mu)$$

$\frac{\varphi}{p}$ ist das „Güteverhältnis“, das bei Gültigkeit des Gesetzes gleich n , resp. $\frac{1}{n}$ ist, wo n eine kleine ganze Zahl oder 1 ist¹⁾. Wegen der theoretischen Folgerungen aus der Prüfung des Äquivalentgesetzes muß auf die umfangreiche moderne photochemische Literatur²⁾ verwiesen werden.

¹⁾ E. Warburg, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 54 (1920).

²⁾ Z.B. E. Warburg l. c.; Winther, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 11, 92 (1920); Bodenstern, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 329 (1913); Nernst, Zeitschr. f.

Bestrahlungsgefäße. Man wählt zweckmäßig dosenförmige Bestrahlungsgefäße oder flache Kuvetten, wie sie bei den Filtern beschrieben wurden. Auf „Planparallelität“ der Versuchsgefäße kommt es fast niemals an. Nur die Eintrittsfläche braucht bei stark absorbierenden Systemen durchsichtig zu sein, und in diesen Fällen können auch kugel- oder zylinderförmige Gefäße verwendet werden. Der Querschnitt des in das Gefäß eintretenden Strahlenbündels, nicht die wahre Oberfläche, rechnet dann als bestrahlte Fläche. Bei sehr schwach absorbierenden Systemen ist der absorbierte Bruchteil α der auffallenden Energie E sehr angenähert: $\alpha E = \alpha' \cdot v$, wo α' den in 1 cm Schichtdicke absorbierten Bruchteil und v das gesamte durchstrahlte Volumen in ccm bedeuten. Bei mittleren Absorptionen verwendet man zweckmäßig Bestrahlungsgefäße mit ebenen Flächen für den Ein- und Austritt der Strahlung und berechnet die in dem System absorbierte Energie durch Integration der Absorptionskurve über die Schichtdicke d^1), oder man bestimmt diesen Wert direkt durch photometrische oder energetische Messungen in dem Bestrahlungsgefäß. Das Gefäßmaterial muß für die wirksamen Strahlen durchlässig sein. Für Reaktionen im Ultraviolett kommen daher Quarz oder Uviolglas in Betracht ²⁾. Zur Verbindung von Quarz- und Glasteilen werden Schiffe oder „Quarz-Glas-Joints“ (Cooper-Hewitt Co., New York) verwendet. Besondere Versuchsgefäße zur Untersuchung von Gasreaktionen unter hohem Druck bei E Warburg³⁾.

Belichtung. Es ist anzustreben, nur Strahlung eines engen Spektralbereichs in das lichtempfindliche System eintreten zu lassen, um die theoretische Diskussion nicht unnötig zu erschweren. Hierzu verwendet man Monochromatoren und Filterkombinationen, wobei die Filterwirkung der Versuchsgefäße vorteilhaft ausgenutzt werden kann. Da photochemische Vorgänge meistens sehr langsam verlaufen, muß die Lichtquelle sehr intensiv sein und eine gute Ausnutzung der Strahlung ermöglichen, um in nicht zu langer Zeit analytisch sicher festzustellende chemische Umsätze zu bewirken. Trotzdem wird es häufig erforderlich

Elektrochem. 24, 335 (1918); Eggert u. Noddack, Berl. Ak. Ber. 1921, 631, 1923, 116; Weigert, Physik. Zeitschr. 22, 674 (1924); Noddack, Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 359 (1921), Bonhöffer, Zeitschr. f. Physik 13, 94 (1925); Buchi, Zeitschr. f. physik. Chem. 111, 305 (1925).

¹⁾ O. Groß, Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 157 (1901); J. Plotnikow, Allg. Photochemie, Berlin 1920, S. 133ff.

²⁾ Heraeus, Hanau; Deutsche Quarzschmelze G m b H., Staaken b. Berlin, Hugershoff, Leipzig, u. a. m.

³⁾ Berl. Akad. Ber. 1912, 216, 1914, 872.

sein, ganz besonders feine Analysenmethoden anzuwenden oder für den speziellen Zweck auszuarbeiten.

Besonders wirksam sind Lichtquellen, die mantelartig von dem Versuchsgefäß umhüllt werden oder dieses mantelartig umgeben. Hierfür geeignete Konstruktionen von Quecksilberlampen, welche häufig mit einfachen Hilfsmitteln herzustellen sind, bei F. Fischer und Braehmer¹⁾, Chapman und Ramsbottom²⁾, Coehn und Becker³⁾, Coehn⁴⁾, Luther und Forbes⁵⁾. Die Isolierung eines reinen Spektralgebietes ist bei allen Mantelanordnungen fast unmöglich (Filtermäntel bei Luther und Forbes).

Temperatureinfluß. Da die Temperatur auf die meisten photochemischen Reaktionen nur einen geringen Einfluß hat, ist die Erhaltung einigermaßen konstanter Temperatur mit Hilfe durchsichtiger Flüssigkeitsbäder, Dampfmäntel und elektrischer Öfen⁶⁾, Siedenlassen der Reaktionsgemische unter konstantem Druck⁷⁾ und anderer Maßnahmen häufig einfach. Lichtthermostaten bei Plotnikow⁸⁾. Wenn die Untersuchung des Temperaturkoeffizienten das photochemische Problem darstellt, muß auf gute Temperaturkonstanz besonderes Gewicht gelegt werden.

Photochemische Reaktionen in Gasen. Die Untersuchung gasförmiger lichtempfindlicher Systeme bietet die normalen erheblichen Schwierigkeiten aller chemischen Gasreaktionen. Sie werden meistens noch vergrößert, weil die Lichtreaktionen gegen sehr geringe Verunreinigungen (Feuchtigkeitsgehalt, Sauerstoff usw.) besonders empfindlich sind, deren Fernhaltung experimentell meistens sehr schwierig ist⁹⁾.

¹⁾ Physik. Zeitschr. 6, 576 (1905).

²⁾ Journ. Chem. Soc. London 91, 952 (1907).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 70, 88 (1909).

⁴⁾ Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 7, 610 (1911).

⁵⁾ Journ. of the Am. Chem. Soc. 31, 770 (1909). — Hg-„Eintauchlampen“ und „Einstecklampen“ bei W. C. Heraeus, Hanau. — Für Kohlenbogenlampen Weigert, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 47, 899 (1914).

⁶⁾ Weigert, Ann. d. Physik 24, 55 (1905).

⁷⁾ Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 304 (1905)

⁸⁾ Allgemeine Photochemie Berlin 1920. S. 122, Physik. Zeitschr. 1924 (zu beziehen durch F. Köhler, Leipzig).

⁹⁾ Bunsen u. Roscoe, Photochem. Untersuchungen, Ostwalds Klassiker Nr. 34 u. 38; Meyer-Wildermann, Zeitschr. f. Physik. Chem. 42, 257 (1903); Coehn, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 7, 610 (1911); Bodenstein u. Dux, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 297 (1913); E. Warburg, l. c.; Coehn u. seine Schüler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 56, 458, 696 (1923); Tramm, Zeitschr. f. physik. Chem. 105, 386 (1923); Cario u. Franck, Zeitschr. f. Physik 17, 202 (1923); Weigert u. Kellermann, Zeitschr. f. Physik. Chem. 107, 1 (1923).

Lichtempfindliche Reaktionen in flüssigen Systemen sind experimentell einfacher zu behandeln als Gasreaktionen, doch muß auch hier auf den Reinheitsgrad der verwendeten Reaktionsteilnehmer und der Lösungsmittel große Sorgfalt verwendet werden¹⁾. Falls Bestandteile der Gasphase (meistens Sauerstoff) gleichzeitig an der Reaktion beteiligt sind, muß für eine möglichst innige Vermischung gesorgt werden²⁾. Die theoretische Diskussion ist wegen der Gegenwart des Lösungsmittels meistens unsicherer als bei reinen Gasreaktionen³⁾.

Theoretisch noch unübersichtlicher sind **Lichtreaktionen in festen Systemen**, die besonders wegen des meistens unbekannten dispersen Zustandes der Reaktionsteilnehmer in den festen Schichten und wegen der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes optisch sehr kompliziert sind. Auf der anderen Seite sind sie experimentell sehr einfach zu behandeln, weil man kein Reaktionsgefäß braucht, und auch die Untersuchung reiner Spektralfarben ist viel einfacher als bei gasförmigen und flüssigen Systemen, weil man einfach ein lichtstarkes Spektrum auf die lichtempfindliche Schicht projizieren kann⁴⁾. Die chemischen Umsätze kommen meistens durch Farbenänderungen zum Ausdruck, die leicht spektrophotometrisch untersucht werden können, und da wegen der gehinderten Konvektion in der festen Schicht die Reaktionsprodukte sich lokal anreichern, können noch sehr geringe Umsätze quantitativ gemessen werden. Es ist dies der Grund dafür, daß die verschiedenen Wirkungen der einzelnen Spektralgebiete in festen Schichten am besten bekannt sind, trotzdem man in einigen Fällen, besonders bei Farbstoffen, über die Chemie der ganzen Vorgänge vollkommen im Dunkeln ist. Auch die theoretische Deutung dieser Vorgänge ist daher nicht sicher möglich. Über die Herstellung fester Schichten für photographisch-photochemischer Versuche vgl. die neuere photographische wissenschaftliche Literatur⁵⁾.

¹⁾ Vgl. z. B. Größ, Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 144 (1922).

²⁾ Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 214 (1907); 64, 215 (1908), Winther, Ebenda 108, 236 (1924); Weigert, Nernstfestschrift. Halle 1912, S. 464.

³⁾ Vgl. Vranek, Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 336 (1917).

⁴⁾ Vgl. Verwendung eines Kinoobjektivs im Spektroskop: Schaum, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 9 414 (1911).

⁵⁾ Farbstoffschichten in Kollodium bei Lasareff, Ann. d. Physik 24, 681 (1907); Zeitschr. f. Phys. Chem. 78, 657 (1912); 98, 94 (1921). Einwirkung von polarisiertem Licht auf feste Systeme bei Weigert, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 21, 479 (1919); Ann. d. Physik 63, 681 (1920), Padoa, Acc. Line, 28, [2] 372 (1919); Literatur zur Untersuchung phototroper Erscheinungen bei Stobbe, Lieb. Ann. 289 17 (1908); Ber. Sächs. Ak. d. Wiss. 74 161 (1922); Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 222 (1918).

Photometrische Messungen sind mit Lichtreaktionen dann möglich, wenn man über die Kinetik der „Aktinometerreaktion“ und über die Abhängigkeit der umgesetzten Stoffmengen von Belichtungsintensität und -dauer unterrichtet ist. Sie können Vorteile vor anderen photometrischen Messungen haben, weil sie ohne Anwendung von Filtern oder Monochromatoren automatisch nur auf das Spektralgebiet ihrer Absorptionsbande reagieren¹⁾. Sie sind nur dann zuverlässig, wenn das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz als gültig befunden wurde oder wenn die Abweichungen von demselben (Schwarzschild'sches Gesetz bei photographischen Platten, S. 700) bekannt sind. Aktinometrische Photometrierungen können photochemische Untersuchungen erleichtern, wenn bei jedem Versuch unter neuen Bedingungen ein Bestrahlungsgefäß unter bekannten Bedingungen mitbelichtet wird, das dann über die wirksame Lichtmenge Auskunft gibt²⁾.

Bei der Untersuchung **photogalvanischer Erscheinungen** (Becquerel-Effekt) ist häufig die Verwendung durchsichtiger Elektroden erforderlich. Sie werden mittels dünner, durchsichtiger Verspiegelung von Glasflächen mit chemischen Mitteln, Kathodenzerstäubung oder Aufbrennen von „Glanzmetallen“ (Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M.) hergestellt³⁾.

Mikroskopie. Die Theorie, die optischen Eigenschaften und die Handhabung der Mikroskope sind in zahlreichen Monographien beschrieben⁴⁾. Hier seien nur einige Einzelheiten erwähnt, welche bei der Untersuchung chemischer Probleme mit dem Mikroskop wichtig sind. Zum Unterschied von den biologischen Untersuchungsobjekten ist bei den chemischen ihre räumliche Struktur nicht so eng mit den anderen Eigenschaften verknüpft, um die höchsten Anforderungen an die Ver-

¹⁾ Bunsen u. Roscoe, l. c.; Eder, Photochem. Halle 1906. S. 163; Winther, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 7, 409 (1909); — 8, 197 (1910).

²⁾ Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 297, — 53, 385 (1905); Kummerer, Diss. Berlin 1913.

³⁾ Goldmann, Ann. d. Physik (4) 27, 449 (1908); 44, 901 (1914); Sam-sanow, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 11, 33 (1912). Bei der Untersuchung fester Dielektrika können „Wasserelektroden“ verwendet werden (Gudden u. Pohl, Naturw. 11 348 [1923]; Gudden, Erg. d. Naturw., Berlin 1924, S. 116 mit Literatur). Weiteres über die Ausführung dieser Versuche und Literatur bei Scholl, Wied. Ann. 68, 145 (1889); Kochan, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 2, 186 (1905); Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chemie 59, 553; 703; 60, 70 (1907); Baur, Zeitschr. f. phys. Chemie 60, 70 (1907); 63, 683 (1908); 72, 323 (1910).

⁴⁾ Vgl. besonders den Artikel „Mikroskopische Technik“ von Ambrohn im Handwörterb. d. Naturwissensch. VI, 879; A. Kohler bei Abderhalden, Biochem. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2.

Vergrößerung des Mikroskops zu stellen, und Kristalle sind meistens schon mit schwachen Vergrößerungen zu untersuchen. Ausnahmen liegen bei ultramikroskopischen und auch bei metallographischen Versuchen vor, wo Immersionsobjektive mit hohem Auflösungsvermögen von Nutzen sind. Im allgemeinen wird man häufig mit Lupen und den einfachen Fernrohr-lupen, die aus einem monokularen Prismenfernrohr mit vorgesetztem, schwach vergrößernden Objektiv bestehen (Zeiß-Jena), auskommen, die einen weiten Abstand des Objektes vom Objektiv erlauben und wegen der aufrechten Stellung des Bildes ein leichtes Manipulieren unter dem Mikroskop ermöglichen. Die Untersuchung wird häufig durch Ausnutzung der stereoskopischen Wirkung binokularer Instrumente erleichtert, wobei gleichfalls ein großer Objektivabstand angenehm ist. Stärkere Vergrößerungen werden besonders bei Auszählungen mikroskopisch heterogener Objekte benötigt, doch kommt es hierbei nicht so sehr auf die absolute Objektähnlichkeit des Bildes an, so daß auch einfachere achromatische starke Objektive verwendet werden können. Die Auszählungen werden mit Okular-Netzmikrometern ausgeführt, deren Feldgröße durch Eichung mit einem guten Objektmikrometer (1 Millimeter in 0,01 mm geteilt) mit der bei der Auszählung zu verwendenden Kombination Objektiv-Okular ermittelt wird. Hierbei sind die Auszählungen über möglichst viele (mindestens 100) Stellen des heterogenen Objektes (z. B. photographische Körnerschicht) auszudehnen, um einigermaßen sichere statistische Ergebnisse zu erhalten.

Beleuchtung. Von Wichtigkeit ist die richtige Beleuchtung des Objektes. Sie ist bei schwachen Vergrößerungen leicht zu erreichen, indem man das diffuse Himmelslicht, Gasglühlicht oder das Licht einer matten Glühlampe oder Opallampe mit dem Mikroskopspiegel in das Instrument leitet. Erst bei stärkeren Vergrößerungen sind intensive, punktförmige Beleuchtungslampen (S. 684) erforderlich. Um hier eine gleichmäßige Beleuchtung des Gesichtsfeldes zu erreichen, muß ein Hilfskondensor („Brillenglaskondensor“) außer dem eigentlichen Mikroskopkondensor vor dem Mikroskop eingeschaltet werden. Die zusammengesetzte optische Kombination (Lichtquelle — Hilfskondensor — Kondensor — Mikroskopobjektiv — Okular) wurde schon S. 678 besprochen, und es müssen die einzelnen Teile so zueinander eingestellt werden, daß die Lichtquelle in der Austrittspupille des Mikroskops, die mit einer Lupe betrachtet wird, scharf erscheint. Es empfiehlt sich stets, auch die Austrittspupille des Objektivs selbst und ihre richtige Erleuchtung durch Hineinblicken in den Mikroskoptubus ohne Okular zu beobachten.

Bei der gewöhnlichen Hellfeldbeleuchtung soll die numerische Apertur ¹⁾ des Kondensorsystems nicht größer sein als die numerische Apertur des Mikroskopobjektivs, weil die das Objekt unter einem größeren Winkel beleuchtenden Strahlen, welche nicht direkt durch die Austrittspupille austreten können, diffus abgelenkt werden und eine Verschleierung des Gesichtsfeldes bewirken. Die richtige Stellung der Kondensor-Irisblende ist durch Beobachtung ihres Bildes in der Austrittspupille des Objektivs oder Okulars einzustellen. Bei Dunkelfeldbeobachtungen wird zur Erreichung des entgegengesetzten Effektes mit einer ringförmigen Blende in der Eintrittspupille des Mikroskops beobachtet, so daß aus der Austrittspupille überhaupt kein direktes Licht austritt.

Ultramikroskopie. Bei ultramikroskopischen und metallographischen Versuchen ist der regelmäßige Strahlengang von der Lichtquelle zur Austrittspupille des Mikroskops durch das diffus abbeugende ultramikroskopische Objekt oder die unregelmäßig reflektierende, undurchsichtige Oberfläche unterbrochen. Man bildet in diesen Fällen die Lichtquelle möglichst scharf und hell in dem Objekt selbst ab. Ihre Struktur stört wegen der meistens verwendeten starken Vergrößerungen nicht sehr. Diese intensive Beleuchtung wird bei der Ultramikroskopie mit den „koaxialen“ Ultrakondensoren (Spiegel-, Paraboloid-, Kardiod-Kondensor usw.) erreicht. Die numerische Apertur des mikroskopischen Objektivs muß hierbei immer kleiner sein als das Aperturintervall, mit dem der koaxiale Ultrakondensor das Objekt bestrahlt. Dies wird bei Objektiven zu großer Apertur durch eine Trichter- oder Irisblende in der Austrittspupille des Objektivs erreicht. In den Spaltultramikroskopen wird das Objekt von der Seite durch einen als sekundäre Lichtquelle wirkenden Präzisionsspalt „orthogonal“ durch sein kleines, sehr helles Bild beleuchtet. Hierbei können höhere Objektivaperturen ausgenutzt werden (Immersionsspalt-Ultramikroskop von Zsigmondy-Winkel in Göttingen). Für ultramikroskopische Beobachtungen sind die intensivsten Lichtquellen (Bogenlampe, Sonne) erforderlich ²⁾.

Bei metallographischen Aufnahmen mit starker Vergrößerung wird die Strahlung durch einen „Vertikalilluminator“ (ein kleines totalreflektierendes Prisma über dem Objektiv, in das die Strahlung von der

¹⁾ Die numerische Apertur der Objektive und Kondensoren ist $\alpha = n \sin u$ (vgl. die Monographien über das Mikroskop), wo n den Brechungsindex des Glases der Frontlinse und u den halben Öffnungswinkel der Strahlen für Objektiv oder Kondensor bedeuten.

²⁾ Für die ultramikroskop. Technik vgl. u. a. Wo Ostwald, K1 Praktikum der Kolloidchemie, Dresden 1920.

Seite eintritt), der die Hälfte des Mikroskopobjektivs als Kondensor verwendet, auf die zu untersuchende Oberfläche projiziert. Um hier den Eintritt falschen Lichtes durch mehrfache Reflexion an den Linsenflächen des Mikroskopobjektivs zu vermindern, werden in Verbindung mit Vertikalilluminatoren Objektive in „kurzer Fassung“ verwendet.

Bei allen indirekten Beleuchtungen erscheint die Lichtquelle nicht in der Austrittspupille des Mikroskops. Das beleuchtete Objekt ist gewissermaßen selbst die Lichtquelle, und die richtige Stellung des Kondensors und Mikroskopobjektivs zum Objekt ist erreicht, wenn beim Hineinblicken in den Mikroskoptubus ohne Okular die Austrittspupille des Objektivs gleichmäßig und möglichst hell von Licht erfüllt erscheint. Die vollkommen scharfe Einstellung mit dem Okular bedarf dann meistens nur einer geringen Verschiebung des Tubus mit der Mikrometerschraube.

Die Anbringung von Zusatzteilen (Polarisatoren, Analysatoren, Blenden, Filtern usw.) an ihrer richtigen Stellung erfolgt nach den Regeln von S. 679.

Wegen der Verwendung der einzelnen Teile und der Handhabung des Mikroskops sei noch auf die ausführliche Zusammenstellung von Wülfing bei Rosenbusch¹⁾, Rinne²⁾, Ehlers³⁾ verwiesen. Als Lieferanten von Mikroskopen und mikroskopischen Zubehörteilen kommen für Deutschland E. Busch, Rathenow; R. Fueß, Berlin-Steglitz; E. Leitz, Wetzlar; C. Reichert, Wien; Seibert, Wetzlar; Steeg und Reuter, Homburg v. d. Höhe; R. Winkel, Göttingen; Zeiß, Jena in Betracht. Von ausländischen Firmen seien nur genannt: Bausch and Lomb, Rochester N. Y.; R. and J. Beck Ltd., London; Nacet et fils, Paris; Swift and Son, London.

Objektive und Okulare. Zur Orientierung über die Konstruktion und Einteilung der wichtigsten Teile des Mikroskops, der Objektive und Okulare, sei auf die Monographien verwiesen. Die neueren Bezeichnungen derselben (Zeiß) beziehen sich auf ihre Eigenvergrößerung, so daß das Produkt aus der Eigenvergrößerung eines Objektivs mit der des verwendeten Okulars die Gesamtvergrößerung der Kombination angibt. Die kostspieligeren Apochromate, welche eine bessere Farbenvereinigung als die Achromate bewirken, müssen mit Kompensationsokularen ver-

¹⁾ Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Stuttgart 1924. Bd. I.

²⁾ Das Mikroskop im chem. Laboratorium. Leipzig.

³⁾ In Stählers Handbuch d. anorgan. - chemischen Arbeitsmethoden. Berlin-Leipzig 1919; II, 1, S. 427.

wendet werden, um ihre guten Eigenschaften richtig auszunutzen. Man kann sie beim Blicken durch das Okular gegen eine weiße Fläche durch den roten inneren Rand der Gesichtsfeldblende von den normalen Okularen unterscheiden, die einen blauen Rand zeigen. Für mikrophotographische Aufnahmen verwendet man zweckmäßig die speziell hierfür berechneten Objektive (Homale und Mikroplanare von Zeiß) und die Projektionsokulare.

Mikrophotographische Aufnahmen erfordern vor allen Dingen eine sehr gleichmäßige Beleuchtung, bei der die Bedingungen von S. 740 besonders exakt erfüllt werden müssen. Denn Wolken und Schatten, die durch ungleichmäßige Beleuchtung hervorgerufen werden, und die bei der Okularbeobachtung wegen ihrer Veränderlichkeit beim Verstellen der Mikrometerschraube und wegen ihrer Farbe sofort als nicht zum Objekt gehörig erkannt werden, können eine Mikrophotographie bis zur Unkenntlichkeit verändern. Weiter ist die absolut stabile Aufstellung und lichtdichte Verbindung von Mikroskop und Kamera bei den häufig lange ausgedehnten Expositionen unbedingt erforderlich. Nähere Angaben über die Technik der mikrophotographischen Aufnahmen, welche meistens erst nach langer Erfahrung vollkommen zu beherrschen ist, in den Lehrbüchern der Mikroskopie und Mikrophotographie¹⁾. Mikrophotographische Aufnahmen werden in neuerer Zeit sehr durch die sogenannten „photographischen Okulare“ erleichtert, die von Zeiß, Jena, Leitz, Wetzlar, und der Ica, Dresden, hergestellt werden. Man stellt mit einem normalen Okular das Objekt scharf ein, wodurch gleichzeitig die Scharfeinstellung in der Mattscheibenebene der photographischen Kamera erfolgt. Bewegte mikroskopische und ultramikroskopische Objekte können bei starker Beleuchtung mit Kinoapparaten („Kinamo“ Ica, Dresden) kinematographisch aufgenommen werden. Sehr wirkungsvoll sind mikrophotographische Aufnahmen auf Farbrasterplatten (Autochrom; Agfa-Farbenplatte).

Heizmikroskop. Als mikroskopische Zusatzteile, die fast nur für chemische und kristallographische Probleme in Anwendung kommen, sind die Heizeinrichtungen für das Objekt zu nennen²⁾.

Mit dem **Polarisationsmikroskop** (Rinne, l. c., Die Lehrbücher der Optik) lassen sich die optischen Eigenschaften doppelbrechender Objekte untersuchen. Die Versuche werden in neuerer Zeit weitgehend

¹⁾ Unter anderem: Kayserling, Lehrb. d. Mikrophotographie, Berlin 1916.

²⁾ Zur Untersuchung der „flüssigen Kristalle“ usw. O. Lehmann, Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen usw. Braunschweig 1910; Brauns im Handwörterb. d. Naturwissensch. Bd. V, S. 1075, Wülfing, l c

auch auf nicht kristallisierte oder flüssig kristallinische Objekte ausgedehnt, die die Erscheinung der „accidentellen Doppelbrechung“ zeigen. Diese Art Doppelbrechung ist im allgemeinen durch die Gleichrichtung anisotroper Elementarteilchen eines inhomogenen Systems bewirkt, die durch natürliches Wachstum¹⁾ (Fasern), durch gerichtete Strömung²⁾ (Strömungsdoppelbrechung), durch gerichtetes Reiben oder Streichen von Oberflächen³⁾ oder durch photochemische Reaktionen im polarisierten Licht⁴⁾ hervorgerufen werden können. Die Erscheinungen treten nach der Wienerschen Theorie der „**Stäbchendoppelbrechung**“⁵⁾ nur dann auf, wenn die heterogenen gestreckten Einzelteilchen kleinere Abstände und Dimensionen als die Lichtwellen haben. Sie sind also ultramikroskopisch nicht aufzulösen, und diese Art von accidenteller Doppelbrechung erlaubt daher ein Eindringen in das amikroskopische Gebiet⁴⁾. Die Aufsuchung des Azimutwinkels der Hauptschwingungsrichtungen nach den Regeln der Kristalluntersuchung besteht in einer „Peilung“ durch Einstellen auf die Richtung der Helligkeitsmaxima oder -minima oder von bestimmten Farben. Der Peilungswinkel gibt dann die Richtung an, in der die Teilchen in einer bevorzugten Ordnung vorkommen. Er läßt Schlüsse über ihre Gestalt zu. (Man kann Peilungsversuche durch Anbringung einer „Azimutblende“ an der ringförmigen Eintrittsblende der coaxialen Ultraschallsonden auch bei der ultramikroskopischen Beobachtung sehr erleichtern⁶⁾). Die Beobachtungen lassen sich häufig mit einfachen Anordnungen ausführen⁷⁾, wenn man polarisiertes Licht durch Reflexion an einem Glasplattensatz erzeugt und das doppelbrechende Objekt ohne vergrößernde Linsen über dem Polarisator mit einem analysierenden Nikolschen Prisma beobachtet. Die Erscheinungen der Strömungsdoppelbrechung treten besonders auffallend an gefärbten Objekten auf, die gleichzeitig Strömungsdichroismus zeigen, wenn man die Flüssigkeit in einer flachen Schale wirbelartig rührt⁸⁾.

¹⁾ Ambronn, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 1896.

²⁾ Freundlich u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 27 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. 105, 119 (1923); 114, 161, 190 (1925).

³⁾ Zocher, Zeitschr. f. phys. Chemie 1925.

⁴⁾ Weigert, l. c.; Weigert u. Pohle, Koll. Zeitschr. 28, 153 (1921).

⁵⁾ Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 61, 113 (1909); Ambronn, Gottinger Ber. d. Math.-Physik. Klasse, 1919. Freundlich, Kapelarchemie, Leipzig 1921, S. 991.

⁶⁾ Szegvary, Zeitschr. f. physik. Chem. 112, 277 (1924)

⁷⁾ Zocher, Zeitschr. f. physik. Chem. 98, 293 (1921).

⁸⁾ Freundlich, Stapelfeld, Zocher, Zeitschr. f. physik. Chem. 114, 190 (1925).

Beobachtungen über die Stärke und den Charakter der Doppelbrechung (positiv oder negativ) werden nach dem Schema der Kristalluntersuchungen¹⁾ mit einem $\frac{1}{4}\lambda$ -Glimmerblättchen und mit Kompensatoren ausgeführt²⁾.

Auf ähnliche Weise läßt sich auch die elektrische Doppelbrechung (Kerr-Effekt) untersuchen, die in organischen Flüssigkeiten auftritt, wenn sie einem senkrecht zur Strahlenrichtung gerichteten elektrischen Feld ausgesetzt werden³⁾. Da jedoch die Effekte hier meistens sehr schwach sind, müssen besonders empfindliche Kompensatoren (Halbschattenkompensatoren) zu ihrer Messung in Anwendung kommen⁴⁾.

Bestimmung des Brechungs-exponenten. Der Brechungskoeffizient n ist das Verhältnis der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume zu derjenigen in dem fraglichen Stoff. Praktisch wird der Brechungskoeffizient n meistens im Verhältnis zu atmosphärischer Luft bestimmt und ist mit 1,00029, dem Brechungskoeffizienten der letzteren gegen den leeren Raum, zu multiplizieren, um ihn auf den absoluten Wert n_0 zu reduzieren. In den hier interessierenden Fällen wird diese Korrektur im allgemeinen nicht angebracht, da ihr Einfluß auf die zu ermittelnden Beziehungen verschwindend gering ist.

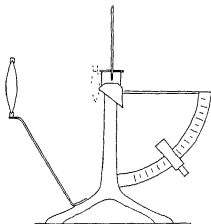


Fig. 504.

Das Refraktometer von Pulfrich. Das zur Messung von Brechungskoeffizienten an Flüssigkeiten für physikochemische Zwecke am besten geeignete Instrument ist das von Pulfrich konstruierte Refraktometer für Chemiker⁵⁾. Es besteht aus einem rechtwinkligen Prisma (Fig. 504) von möglichst stark brechendem Glase und einem an einem Teilkreise beweglichen Fernrohr. Das Licht trifft in Richtung der oberen horizon-

¹⁾ Die Lehrbücher der Optik und Kristallphysik.

²⁾ Babinetkompensator bei Fueß, Berlin-Steglitz; Schmidt u. Haensch, Berlin; Quarzkeilkompensator nach Siedentopf bei Zeiß, Jena, und Berek-Kompensator bei Leitz, Wetzlar.

³⁾ Für die Technik dieser Messungen vgl. Leiser, Die elektr. Doppelbrechung, Abh. d. Deutsch. Bunsenges. Nr. 4, Halle 1910.

⁴⁾ Kohlrausch, Prakt. Physik. 14. Aufl. S. 403.

⁵⁾ Zu beziehen von M. Wolz in Bonn.

talen Prismenfläche schwach konvergent auf die Prismenkante auf; auf die Prismenfläche ist ein kleiner Zylinder gekittet, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Sieht man mit dem auf unendlich eingestellten Fernrohr durch die andere Prismafläche, so werden nur solche Strahlen aus der Flüssigkeit in das Prisma treten können, deren Austrittswinkel kleiner als der Winkel der totalen Reflexion ist, und man findet diesen, indem man das Fernrohr auf die Grenze zwischen hell und dunkel einstellt (Fig. 505).



Fig. 505.

Bei Anwendung von Blenden kann sich das helle Gebiet zu einem auf der einen Seite verwaschenen Streifen verengen. Ausschließlich maßgebend ist die scharfe (obere) Grenze des hellen Gebietes¹⁾.

Die Berechnung des Brechungskoeffizienten der Flüssigkeit ergibt sich folgendermaßen (Fig. 506).

Ist a der letzte Strahl, welcher noch aus der auf der Oberseite des Prismas befindlichen Flüssigkeit in dieses übertreten kann, so muß der Sinus des entsprechenden Winkels r gleich dem relativen Brechungskoeffizienten $\frac{n}{N}$ sein, wo n der Brechungskoeffizient der Flüssigkeit, N der des Prismas ist. Wir haben also zunächst $\sin r = \frac{n}{N}$. Andererseits gilt für den Austritt des Strahles aus dem Prisma in die Luft $\frac{\sin e}{\sin i} = N$. Nun ist $\sin r = \cos i$, da das Prisma ein rechtwinkliges ist. Es ist demnach $n = N \cos i = N \sqrt{1 - \sin^2 i}$, und wenn man i durch den direkt gemessenen Winkel e mittels der Gleichung $\sin i = \frac{\sin e}{N}$ ersetzt,

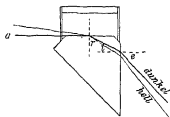


Fig. 506.

$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}$, wonach der Brechungskoeffizient n berechnet wird. Je größer also der Brechungskoeffizient der Lösung ist, um so kleiner ist der Winkel e . Zur Erleichterung des Gebrauches ist dem Apparat eine für das benutzte Glas und Natriumlicht berechnete Tabelle der Funktion $\sqrt{N^2 - \sin^2 e}$ für alle vorkom-

menden Werte von e bezogen auf Luft von Zimmertemperatur beigegeben.

Da zu jedem Apparat eine ausführliche Gebrauchsanweisung mit bezogen werden kann²⁾, so sollen hier nur einige kurze Winke über die

¹⁾ Die Trennungslinie stellt das reelle Bild einer idealen, in unendlicher Entfernung befindlichen Kante dar, von der aus die Strahlen unter dem Grenzwinkel in das Fernrohrobjektiv gelangen wurden

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 294 (1895).

Aufstellung und Justierung des Apparates gegeben werden. Man kann mit dem Apparat im unverdunkelten Zimmer arbeiten, wenn man dafür sorgt, daß sich hinter der Natriumflamme ein schwarzer Schirm befindet. Die Natriumflamme wird so weit (etwa 20–30 cm) vom Apparat aufgestellt, daß dicht vor dem Flüssigkeitsbehälter ein reelles umgekehrtes Bild der Flamme entsteht (Fig. 504), wovon man sich durch ein vorgehaltenes Stück Papier überzeugen kann. Indes kann ohne Schaden für die Schärfe der Einstellung die Natriumlampe näher an den Apparat gebracht werden, wodurch man häufig an Lichtstärke gewinnt. (Der S. 686 beschriebene Natriumbrenner von Zeiß ist sehr brauchbar.) Der Kontrast zwischen Dunkel und Hell kann durch Abblenden falschen Lichtes wesentlich erhöht werden. Bei neueren Apparaten sind zu diesem Zweck ovale Blenden am Okular angebracht: man stellt zunächst mit voller Öffnung ein und sucht dann die geeignetste Stellung für die Blende. Man kann aber auch (wie dies bei der „Neukonstruktion“ gemacht wird) eine Blende vor das Objektiv des Fernrohrs oder vor den Flüssigkeitsbehälter bringen.

Zur Prüfung des Nullpunktes bedient man sich entweder eines Gaußschen Okulars (mit dem die neueren Apparate versehen sind) und stellt auf Koinzidenz des an der vertikalen Prismenfläche gespiegelten Fadenkreuzes mit dem direkt gesehenen ein: die Abweichung der Einstellung vom Nullpunkt wird bei allen Winkelablesungen als Korrektur angebracht; oder man beschickt das Gläschen mit reinem Wasser und liest den Winkel ab. Der Brechungskoeffizient von Wasser gegen Luft beträgt für die Natriumlinie:

bei	0°	1,33381
	20°	1,33300
	40°	1,33069

(Landolt-Bornstein¹⁾. Man sucht in der Tabelle den berechneten Brechungskoeffizienten des Wassers, und vergleicht ihn mit dem gefundenen Wert. Der Unterschied beruht (mit dem richtigen Vorzeichen) allen Winkelablesungen auf die Rechtwinkligkeit des Prismas zu prüfen, sofern es aus Glas ist; je nach der Werkstatt stammt, hat keinen Zweck.

Wenn der Zylinder, was häufig geschieht, sich vom Metall abgetrennt hat und wieder angekittet werden muß, so hat man Sorge, an der Eintrittsstelle des streifenden Lichtes die Kanten abzurunden, und andere obere kreisförmige Planfläche an die matte Kugelhaube

¹⁾ Tabellen. 5. Aufl. 1923. S. 956.

Personen auf S. 752 (110); 79, 129 (1912).

vom Kitt bleibt, da von der Sauberkeit dieser Kante die Schärfe der Grenzlinie, auf die man einstellt, abhängig ist. Als Kitt kann auch für wässrige Lösungen Fischleim dienen, da es sich nur um kurzdauernde Berührung mit der wässrigen Lösung handelt. Während der Beobachtung ist der Zylinder mit einem Stopfen verschlossen, welcher ein Thermometer trägt.

Der Brechungskoeffizient der Flüssigkeiten ist von der Temperatur häufig in hohem Maße abhängig. Man erwärmt vorher die Flüssigkeit etwas über die Temperatur, bei welcher die Messung stattfinden soll, und macht die Ablesung in dem Augenblick, wo das langsam fallende Thermometer den fraglichen Punkt erreicht hat. Noch besser ist es, die Ablesungen schon etwas früher zu beginnen und bis unterhalb des Punktes fortzusetzen, um den gesuchten Wert interpolieren zu können.

Bei Flüssigkeiten mit großem Ausdehnungskoeffizienten ist wegen Schlierenbildung dieses Verfahren häufig nicht verwendbar. Man verfährt dann sicherer derart, daß man bei Zimmertemperatur beobachtet und den Brechungskoeffizienten bei der gewünschten Temperatur aus dem bei der Versuchstemperatur gefundenen nach der für kleine Temperaturintervalle gültigen Formel $\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}$ berechnet. Die Änderung der Dichte (d) mit der Temperatur muß bekannt sein.

Bei den neueren Apparaten ist ein Mantel vorgesehen, durch welchen Wasser von der gewünschten Temperatur fließt, so daß das Refraktometer auch bei höheren Temperaturen verwendet werden kann. Den konstant nachgeführten Wasserstrom erhält man dadurch, daß man Wasserleitungsgemein durch ein langes, zur Spirale aufgewundenes Bleirohr, das in einem Thermostaten liegt, passieren läßt¹⁾.

Beobachtung wird das Gläschen mittels einer kleinen Flüssigkeit befreit, mit Wasser resp. Äther zweimal ausgetrocknet reinen Leinen oder mit satiniertem Seidenpapier getupft. Gewöhnliches Filtrierpapier ist hierzu nicht geeignet, da es leicht Fäserchen hinterläßt, welche die Schärfe der Beobachtung stören. Hat man größere Mengen der Versuchsflüssigkeit, so wäscht man zweimal mit der neuen Flüssigkeit nach.

Die Genauigkeit der Messungen beträgt bei den älteren, einfachen Apparaten für die meisten laufenden Arbeiten ausreichen, etwa 1 bis 2 für die fünften Dezimale des Brechungsindex.

Die Trennung Ber. d. Chem. Ges. 24, 286. Über eine einfache Zirkulation befindlichther, Chem. Ztg. 32; vgl. auch Weigert, Zeitschr. f. physikalische Chemie 1912. Vollständige Einrichtungen zur Erhaltung der konstanten Temperatur werden von Zeiß geliefert.

Die „Neukonstruktion“ des Pulfrichschen Refraktometers (Zeiß, Jena) hat außer dem erwähnten Heizmantel einige Zusatzeinrichtungen, durch welche die Präzision der Messung auf etwa eine Einheit der fünften Dezimale erhöht werden kann¹⁾. Die wesentlichen Unterschiede gegen die ältere Anordnung bestehen in einer besseren Beleuchtungseinrichtung, mit der es möglich ist, durch einfache Drehung eines Reflexionsprismas die Beleuchtung auszuwechseln. Das Instrument hat einen Halter für eine Wasserstoff-Geisleröhre, die beim Auswechseln gegen das Licht der seitlich aufgestellten Natriumflamme durch das Reflexionsprisma abgeblendet wird.

Die Einstellung der Grenzlinie auf die Strichmarke im Fernrohr kann durch eine Mikrometerschraube verfeinert werden. Diese Einrichtung wird aber nur verwendet, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Differenzen im Brechungsexponent handelt. Bei der Messung der Dispersion des Brechungsexponenten wird das Fernrohr mit der Feststellklammer arretiert und die Unterschiede der Ablesungen für die verschiedenen Farben auf der Mikrometertrommel abgelesen. Durch eine Linearblende mit ausgezackten Rändern vor der Beleuchtungseinrichtung wird bewirkt, daß die Wasserstofflinien sich nicht überdecken. Die Einstellungs- erfolgt an der scharfen oberen Seite der farbigen Streifen. Eine Trommelumdrehung der Mikrometerschraube entspricht 20 Bogenminuten und da die Trommel in 200 Teile geteilt ist, sind direkt 0,1 Minuten abzulesen. Für normal dispergierende Substanzen liegt die rote Grenzlinie im Fernrohrkular oben. Die exakte Prüfung des Nullpunktes der schiebt mit einem besonders eingerichteten Gaußschen Okular.

Um die Differenzen zweier fast gleicher Brechungsexponenten zu messen, eine Bestimmung, die zur optischen Identifizierung gleichartiger Flüssigkeiten verschiedener Herkunft und zur Erfassung der optischen Unterschiede zweier verschieden konzentrierte erforderlich sein kann, benutzt man einen auf ein bestimmtes physikalisches aufgekitteten, zweiteiligen Trog mit einer senkrechten Scheidewand. Da diese Scheidewand annähernd in der Eintrittspupille des Fernrohrs beruht auf der Prismenfläche aufsitzt, kommen beide Grenzen der Beobachtung gleichzeitig zur Beobachtung, so daß eine exakte Messung je nach der weiteres möglich ist. Mit einer zweckmäßig geformten Rohrobojektiv kann man die von den beiden Flüssigkeiten Strahlen nacheinander einzeln beobachten und ihre Hersteller Zeiß, London, und andere

¹⁾ Die ausführliche Beschreibung dieses Instruments findet man in den Schriften von Zeiß und mit zahlreichen Zahlenbeispielen Dispersionen auf S. 752 des metrischen Hilfsbuch“ von W. A. Roth (Leipzig 1911 (1910); 79, 129 (1912).

mit der Mikrometertrommel ausmessen. Bedeutend exaktere Differenzbestimmungen lassen sich mit den Interferometern (S. 752) ausführen.

Nach Le Blanc¹⁾ kann das Pulfrichsche Refraktometer auch zur Bestimmung des Brechungsindex pulverförmiger, fester, isotroper Körper benutzt werden. Hierzu wird der Boden des Prismentroges mit dem feinen Pulver der zu untersuchenden Substanz bedeckt und der Trog dann mit einem Gemisch zweier Flüssigkeiten, die das Pulver nicht lösen, mit einem Glasstab verrührt. Bei Beobachtung mit einfarbigem Licht kann man im allgemeinen die gewohnte Trennungslinie von Hell nach Dunkel nicht erkennen. Durch tropfenweises Verändern des Mischungsverhältnisses der beiden Flüssigkeiten kann man es erreichen, daß ihr

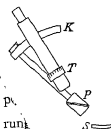


Fig. 507

Vassel

Näh B

berkter

geme

ng

Ermi

at Lö)

tere,

em

sch

Fig

menden

Da zu jeder

bezo

in werden

P Die Trenn

Entfer

wink

gre

9

Brechungsindex für Na-Licht gerade gleich dem Brechungsindex des Pulvers wird. Man erkennt dann eine Trennungslinie, auf welche man die Strichmarke des Fernrohrs einstellen kann, in einem diffus hellen Feld. Als Flüssigkeiten für die Ausführung dieser „optischen Schwebemethode“ (in Analogie zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester pulverförmiger Körper nach der Schwebemethode) verwendet man als Flüssigkeiten mit hohem Brechungsindex Monobromnaphthalin ($n_D^{20} = 1,6588$) oder Methylenjodid (1,7417), dem man tropfenweise Benzol (1,4467), Aceton (1,3588) oder Alkohol

zur Untersuchung technischer Flüssigkeiten verwendet man Instrumente nach der Konstruktion der Refraktometer von Pulfrich (S. 750). Der Apparat beruht gleichfalls auf Totalreflexion, die zwischen zwei Prismen von größerem Brechungsindex in einer Flüssigkeitsschicht erfolgt. Man neigt das Instrument so, daß nach Abnahme des einen Prismas P die freiliegende Fläche des zweiten Prismas auf und richtet das Fernrohr mit den

so, daß das direkte oder vom Beleuchtungsspiegel S einfallende Licht in seine optische Achse fällt. Im Fernrohr sieht man eine Grenze zwischen Hell und Dunkel, deren Lage man ablesen gestattet. Die Beobachtungen

zu Chem 10, 433 (1892).
Prakt. Physik.

werden mit weißem Licht gemacht; die Grenzlinie erscheint daher im allgemeinen farbig und ist nicht scharf auf der Skala ablesbar. Um dies zu erreichen, ist im Instrument ein Farbenkompensator *T* angebracht, der aus zwei gegeneinander verdrehbaren Amicischen, für die Na-Linie geradsichtigen Prismen besteht, die zusammen ein Prisma variabler Dispersion darstellen. Man stellt den Kompensator bis zur Farblosigkeit der Trennungslinie ein und gewinnt aus dem hierzu erforderlichen Kompensatorwinkel auch über die Dispersion der Flüssigkeit annähernde Angaben¹⁾.

Das Abbesche Prinzip ist besonders bequem in den „Eintauchrefraktometern“ von Zeiß-Jena ausgestaltet, bei dem das ganze Prisma in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht wird, die daher nicht mit Metall oder Kittstellen in Berührung kommt. Es ist besonders für Reihenuntersuchungen verschieden konzentrierter Lösungen desselben Stoffes geeignet, von denen meistens die für die Messung erforderlich genügende Flüssigkeitsmenge zur Verfügung steht. Bei Flüssigkeitsmangel kann man das Eintauchrefraktometer durch ein zweites Prisma zu einem normalen Abbeschen Instrument ergänzen (Löwe l. c.).

Berechnung der Resultate. Da der Brechungsexponent und die Dispersion desselben Stoffes von der Dichte, Temperatur und dem Aggregatzustand abhängt, sind die gemessenen Werte von *n* nicht ohne weiteres charakteristisch für die betreffende Substanz. Dies ist dagegen mit sehr großer Annäherung für die abgeleiteten Werte der Molarrefraktion *M. R.* und die Molardispersion *M. D.* der Fall, wo *M* das Molekulargewicht und *d* die Dichte bedeutet.

$$M.R. = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}; \quad M.D. = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) \frac{M}{d}.$$

(Begründung und Ableitung in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie.)

Ihre große Bedeutung für chemische Konstitutionsfragen beruht darauf, daß bei organischen Stoffen beide Werte sich additiv aus den Atomrefraktionen der einzelnen Bestandteile des Moleküls je nach der Art der chemischen Bindungen ergeben²⁾.

¹⁾ Löwe, Chem. Ztg. 45, 25, 52 (1921); Roth l. c. Hersteller Zeiß, Jena; Goerz, Berlin; Heele, Berlin; Hilger, London, und andere Werkstätten.

²⁾ Tabelle der wichtigsten Atomrefraktionen und Dispersionen auf S. 752 nach Eisenlohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 585 (1910), 79, 129 (1912).

	Symbol	H _α	D	H _β	H _γ	H _β -H _α	H _γ -H _α
Gruppe CH ₂	CH ₂	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Kohlenstoff	C	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Wasserstoff	H	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Hydroxylsauerstoff . .	O'	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Äthersauerstoff . . .	O<	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Karbonylsauerstoff . .	O''	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Chlor ¹⁾	Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Brom ²⁾	Br	8,803	8,865	8,999	9,125	0,211	0,340
Jod	J	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Äthylenbindung . . .	≡	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Azetylenbindung . . .	≡	2,323	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Stickstoff in prim. Amin.	H ₂ N-C	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
„ „ sek. „	HN=C ₂	2,478	2,502	2,561	2,605	0,086	0,119
„ „ tert. „	N≡C ₃	2,808	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
„ „ Imiden ³⁾ . .	C=N=C	3,740	3,776	3,877	3,962	0,139	0,220
„ „ Nitrilen ⁴⁾ .	N≡C	3,102	3,118	3,155	3,173	0,052	0,060

¹⁾ Chlor in Säurechloriden: vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 75, 803 (1910)

²⁾ Brom in Bromiden und Säurebromiden bei Karvonen, Ann. Ac. scient. fennicae Ser. A, 5, Nr. 6 (1914)

³⁾ Der Stickstoffwert für Imide und Nitrile enthält gleichzeitig das Inkrement für die doppelte und dreifache N—C-Bindung.

⁴⁾ Für Oxime, NO₂-Verbindungen, Nitrite, Nitrate vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 142 (1912).

Bei technischen Stoffen oder bei Messungen des Brechungsexponenten verschieden konzentrierter Lösungen genügt im allgemeinen die Angabe des abgelesenen Teilstrichs der Skala, die mit bekannten Konzentrationen geeicht wird, oder des Brechungsexponenten selbst, der aus Tabellen zu entnehmen ist, die den Refraktometern beigegeben werden. Sie sind sorgfältig aufzubewahren, da die Glassorten für die Prismen bei den herstellenden Fabriken mit der Zeit aufgebraucht werden, und weil neue Glassorten etwas andere Tabellen erfordern.

Gesamtdispersion. Die Bestimmung des Brechungsexponenten im ganzen Spektralgebiet, die gelegentlich zur Konstruktion der vollständigen Dispersionskurven erforderlich sind, erfolgt nach den bekannten Methoden der Physik¹⁾. Eine besondere photographische Methode für Bestimmungen im Ultraviolett ist von Henri²⁾ angegeben worden. Die hierfür erforderlichen Zusatzteile zu einem normalen Quarzspektrographen werden von Hilger, London, hergestellt.

Interferometer sind geeignet, die Differenzen von Brechungsexponenten optisch ähnlicher Systeme mit weit höherer Genauigkeit zu be-

¹⁾ Vgl. Kohlrausch, Prakt. Physik. 14. Aufl. S. 276. Eine einfache Methode zum Justieren von Spektrometern: Biot, Phys. Ber. 6, 717 (1925).

²⁾ Études de Photochimie. Paris 1919. S. 30.

stimmen, als es mit den Differenzrefraktometern möglich ist. Man kommt z. B. mit einem großen Gasinterferometer von 1 m Länge bis etwa zur zweiten Einheit der achten Dezimale der Differenz. Es sind dadurch Konzentrationsbestimmungen in Gasgemischen bis etwa 0,01 % und in Lösungen in den kleineren Flüssigkeitsinterferometern bis etwa 0,001 % möglich¹⁾.

Das Konstruktionsprinzip der Zeißschen, für Chemiker brauchbaren Interferometer ist aus Fig. 508 (nach Löwe¹⁾) im Aufriß und Grundriß zu erkennen. Die beiden durch die in einer Pupille befindlichen Spaltblende

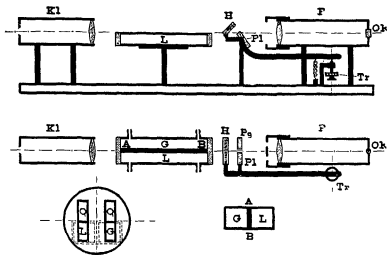


Fig. 508.

(in der Mittelfigur vor dem Fernrohrobjektiv, links unten vergrößert gezeichnet) geteilten Lichtbündel kommen in zwei Spaltbildern übereinander zur Interferenz: einmal gehen sie beide durch Luft, das andere Mal kann das eine Strahlenbündel das zu untersuchende Gas (*G*) passieren, dessen Brechungsunterschied gegen Luft (*L*) eine seitliche Verschiebung der im Okular beobachteten Interferenzstreifen bewirkt, die durch den Kompensator *Pl*, eine Glasplatte, die durch feine Neigung mit der Trommel *Tr* für verschieden lange Strahlenwege einstellbar ist, meßbar kompensiert werden kann (*Pg* steht fest). Die Interferenzerscheinung der beiden anderen durch Luft gehenden Strahlenbündel bleibt unveränderlich, und ihre Streifen wirken wie eine Strichmarke,

¹⁾ Nähere Angaben bei Haber u. Löwe, Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1393 (1910), und bei Löwe, Interferometrie von Gasgemischen u. Lösungen. Chem. Ztg. 45, 403 (1921).

auf welche die verschobenen Interferenzfransen mit dem Kompensator eingestellt werden. Der Kompensator wird mit einigen analysierten Gasgemischen geeicht und die meistens annähernd lineare Eichkurve oder Eich-tabelle ergibt die Konzentration unbekannter Gemische aus der Kompensatorstellung. Wegen der speziellen Konstruktionen z. B. zur Untersuchung der Grubenluft vgl. Löwe I. c.

Die kleineren Flüssigkeitsinterferometer, in welche auch Gaskammern von 10 cm Länge eingesetzt werden können, beruhen auf Autokollimation, so daß die Strahlen zweimal die Flüssigkeitsschicht passieren müssen. Die Flüssigkeit befindet sich in kleinen, mit planparallelen Platten abgeschlossenen Präzisionskammern von 5, 2, 1 und 0,5 cm Dicke. Die letzte kann durch planparallele Füllstücke auch für 1 mm eingerichtet werden, was die Untersuchung sehr kleiner Flüssigkeitsmengen ermöglicht. Die Genauigkeit der Messung nimmt natürlich proportional der Flüssigkeitsdicke ab. Die planparallelen Platten sind entweder auf die Kammern aufgeklebt oder bei den neueren Formen mit einem leichtflüssigen Glas auf die gläsernen Kammern aufgeschmolzen. Sie sind dann auch zur Untersuchung ätzender Gase und Flüssigkeiten geeignet.

Die wichtige Temperaturkonstanz der beiden Vergleichsfüllungen wird durch ein Wasserbad erreicht. Sie ist eingetreten, wenn die Interferenzfransen im Okular nicht mehr als gebogene, sondern als gerade Linien erscheinen. Man stellt auf den mittleren weißen Streifen zwischen zwei schwarzen Streifen ein, der leicht von den seitlichen farbigen Streifen zu unterscheiden ist. Diese Unterscheidung ist bei gefärbten Untersuchungsflüssigkeiten nicht immer möglich. Es können daher nur farblose oder weißlich gefärbte Flüssigkeiten untersucht werden.

Drehung der Polarisations-ebene. Flüssige organische Verbindungen besitzen zuweilen die Eigenschaft, daß sie die Ebene des polarisierten Lichtes beim Durchgang drehen¹⁾. Der Winkel α der Drehung ist proportional der durchstrahlten Strecke und abhängig von der Wellenlänge des Lichtes sowie der Temperatur. Die Abhängigkeit des Winkels α von der Wellenlänge λ kann durch eine Gleichung $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ dargestellt werden; über den Einfluß der Temperatur ist allgemeines nicht bekannt. Mit der chemischen Natur der Stoffe hängt die Eigenschaft der Drehung insofern zusammen, als vorzugsweise Verbindungen mit „asymmetri-

¹⁾ Über Technik und Theorie vgl. das ausführliche Werk von Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. Braunschweig 1898; Schulz-Gleichen, Die Polarisationsapparate und ihre Verwendung. Stuttgart 1919.

scher“ Konstitution die Eigenschaft der Drehung zeigen; solche Stoffe kommen im allgemeinen in je zwei Formen vor, von denen die eine eine ebenso starke Drehung nach rechts zeigt, wie die andere sie nach links aufweist.

Man definiert am rationellsten als molares Drehvermögen $[m]$ den Winkel, um welchen ein Mol des Stoffes, das sich in einer Röhre von 1 qcm Querschnitt befindet, polarisiertes Licht von bestimmter Wellenlänge (meistens Natriumlicht) dreht. Gewöhnlich ist, da die Zahlen auf diese Weise zu hoch auszufallen pflegen, eine zehnmal so große Einheit im Gebrauch, doch ist im Interesse der Durchführung des absoluten Maßsystems die oben gegebene Einheit vorzuziehen. Ist daher α der Winkel, um welchen eine Schicht von l cm eines Stoffes mit dem Molarevolum φ die Polarisationsebene gedreht hat, so ist die molare Drehung

$$[m] = \alpha \frac{\varphi}{l} = \alpha \frac{M}{l d},$$

wo in der zweiten Gleichung M das Molargewicht, d die Dichte, also $\varphi = \frac{M}{d}$ ist.

Für Lösungen gilt dieselbe Definition, dabei stellt φ das Molarevolum der Lösung, d. h. das Volum in ccm, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist, dar. Für M ist das Gewicht der Lösung zu nehmen, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist. Bei Lösungen ist das molare Drehvermögen von der Natur und Menge des Lösungsmittels abhängig, und man bestimmt womöglich die Grenzwerte desselben für die Mengen 0 und ∞ des Lösungsmittels.

Die Apparate zur Messung der Drehung der Polarisationsebene enthalten stets einen Polarisator und einen Analysator, zwischen welchen die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit geschaltet wird. Man stellt dann den Analysator zuerst mit Wasser im Beobachtungsrohr auf die Dunkelstellung ein (gekreuzte Ebenen des Polarisators und Analysators) und dann mit der zu messenden Flüssigkeit. Der Winkel gegen die erste Einstellung ergibt dann die Größe und das Vorzeichen der Drehung α (+ entspricht einer Drehung des Analysators aus der Nullage im Sinne des Uhrzeigers).

Halbschatten-Polarisationsapparate. Die Einstellung auf maximale Dunkelheit wird erheblich durch eine Halbschatteneinrichtung verfei-

¹⁾ Wegen der Technik der Untersuchung der „Faradayeffekte“ (Verdetsche Konstante), der in einer Drehung der Polarisationsebene durch ein magnetisches Feld entsteht, sei auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.

nert und die Halbschatten-Polarisationsapparate mit variablen Halbschatten nach Lippich haben in chemischen Laboratorien fast vollständig die anderen Konstruktionen (Wild, Jellet und Cornu) verdrängt. Ihr Prinzip beruht allgemein darauf, daß mit einem Fernrohr ein Feld, das in zwei Halbkreise mit senkrechter, scharfer Trennungslinie geteilt ist, anvisiert wird, dessen beide Hälften durch Lichtströme erleuchtet werden, deren Polarisierungsebenen um einen kleinen Azimutwinkel von $1-5^\circ$, den „Halbschattenwinkel“, voneinander verschieden sind. Durch den im Okularteil des Fernrohrs befindlichen Analysator erscheinen nun die beiden Halbkreise niemals gleichzeitig vollkommen dunkel, und die beiden Analysatorstellungen unterscheiden sich um den Halbschattenwinkel (Fig. 509, Stellung 1 und 3). Eine mittlere Stellung gleicher, unvollkommener Dunkelheit ist nun



Fig. 509.

mit großer photometrischer Genauigkeit durch das Verschwinden der scharfen Kante einzustellen (Fig. 509, Stellung 2). Die Einstellgenauigkeit wächst mit kleineren Halbschattenwinkeln und mit der Entfernung zwischen Polarisator und Analysator¹⁾ und

kann in großen Instrumenten leicht eine Genauigkeit von $0,01^\circ$ erreichen und überschreiten.

Die verschiedenen Konstruktionen unterscheiden sich durch die Art der Herstellung des Halbschattenwinkels. Gegenwärtig kommen wesentlich die Formen von Laurent und von Lippich in Betracht²⁾. Bei der ersten dient zur Erzeugung der beiden Lichtbündel eine Quarzplatte von bestimmter Dicke, mit welcher die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckt wird; die Dicke der Platte ist so bemessen, daß das hindurchtretende gelbe Licht geradlinig polarisiert bleibt. Indem der Polarisator am Objektivende um den gewünschten kleinen Winkel gegen die Quarzplatte gedreht wird, erhält man um die Kante der letzteren als Mittellinie die beiden nach rechts und links geneigten Bündel polarisierten Lichtes. Die Beleuchtung muß mit der Na-Flamme erfolgen.

Bei dem Apparat von Lippich wird derselbe Zweck durch ein zweites kleineres, das halbe Gesichtsfeld bedeckendes Nicol'sches Prisma am Objektiv erreicht. Der Apparat hat den Vorteil, daß er für alle Arten Licht anwendbar ist, während der Apparat von Laurent

¹⁾ Landolt, I c. S. 304.

²⁾ Hersteller: Schmidt u. Haensch, Berlin; Goerz, Berlin-Friedenau; Winkel, Göttingen, Heele, Berlin, und andere Firmen, von denen auch die Zusatzteile (Lichtquellen, Farbfilter usw.) zu beziehen sind.

nur für eine Art brauchbar ist, resp. für jedes andere Licht eine andere Quarzplatte enthalten müßte.

Halbschatten von beliebiger Form lassen sich nach Poynting herstellen, wenn man anstatt der Laurentschen Platte, oder des Lippichschen Halbnicols eine Zelle mit Zuckerlösung benutzt, in welcher sich ein Glasfüllstück befindet, das die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckt und die Dicke der drehenden Lösung verkleinert. Der Halbschattenwinkel wird durch Veränderung der Konzentration der Zuckerlösung variiert. Die Vorrichtung ist für monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge verwendbar¹⁾. (Wegen der etwas stärkeren Schwächung des Lichtstroms auf der Seite der Quarzplatte, des kleinen Nikols oder des Füllstücks entspricht die Einstellung nicht genau der Halbierung des Halbschattenwinkels.)

Die Benutzung dieser Apparate erfolgt, indem man eine mit Wasser gefüllte Röhre einlegt, das Okular scharf auf die Grenzlinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes einstellt, den Nullpunkt bestimmt, dann die Flüssigkeit in das Rohr bringt und wieder abliest. Das Einstellen geschieht, indem man den Punkt gleicher Helligkeit abwechselnd von der einen und anderen Seite erreicht und das Mittel nimmt.

Die Lichtquelle wird so gestellt, daß von ihr ein deutliches Bild in der Eintritts- oder Austrittspupille des Analysatorfernrohrs entworfen wird, was man durch einen in die Flamme gebrachten Draht prüft, dessen deutliches Bild erscheinen muß. Dies ist bei breiten Lichtquellen (Petroleumlampe, Gasglühlicht) oder matten Glühlampen leichter zu erreichen, als mit punktförmigen Lichtquellen, die aber zur Erreichung großer Helligkeit erforderlich sind. (Bei den Apparaten von Schmidt und Haensch beträgt der Abstand zwischen Lichtquelle und Beleuchtungslinse 40 cm.)

Für die Bestimmung des Drehungswinkels bei verschiedenen Farben verwendet man am sichersten eine Lichtquelle mit diskontinuierlichem Spektrum (Hg- oder Amalgamlampe) und schaltet zwischen dieselbe und den Polarisationsapparat einen Monochromator oder gute monochromatische Lichtfilter (S. 695) ein. Bei einem Monochromator muß zur Erreichung gleichmäßiger Beleuchtung der Austrittspalt in den Pupillen scharf erscheinen (S. 703). Von Schmidt und Haensch, Berlin, wird ein einfacher, geradsichtiger Okularmonochromator hergestellt, der an Stelle der Okularlinse aufgesetzt wird. Bei weißem Licht muß man sehr strenge Farbfilter, besonders im Gelb und Blaugrün, vorschalten, da sonst

¹⁾ Vgl. Perkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 454 (1896).

wegen der Dispersion der Drehung die beiden Halbschattenfelder verschieden gefärbt erscheinen, wodurch die Einstellungsgenauigkeit sehr verschlechtert wird¹⁾. Filter und Monochromatoren sind mit einer Quarzplatte zu eichen. Nähere Einzelheiten über die Technik der Messungen in verschiedenen Farben bei Großmann-Wreschner²⁾. Im Ultraviolett kann der Drehungswinkel mit photographischen und photometrischen Methoden³⁾ oder sehr genau mittels lichtelektrischer Photometrie³⁾ gemessen werden.

Auch die Natriumflamme, in der die gelben *D*-Linien außerordentlich intensiv sind, ist für Polarisationszwecke nicht ohne weiteres als monochromatische Lichtquelle zu betrachten, wie dies z. B. bei refraktometrischen Messungen möglich ist, weil auf maximale Auslöschung der gelben Strahlen eingestellt wird. Dadurch macht sich der sonst kaum bemerkliche kontinuierliche Grund der Natriumflamme so störend bemerkbar, daß schon bei Drehungen über 3° die beiden Halbschattenfelder so verschieden gefärbt erscheinen, daß eine scharfe Einstellung unmöglich ist. Nach den Vorschlägen von Lippich und Landolt müssen dann besondere Farbfilter vor dem Polarisator eingeschaltet werden, worauf die meisten Polarisationsapparate eingerichtet sind. Für viele Fälle genügt eine 10 cm lange Schicht einer 9% $K_2Cr_2O_7$ -Lösung. Für exakte Messungen ist der „optische Schwerpunkt“ des gefilterten Lichtes zu bestimmen, was durch Messung der Drehung der Polarisationssebene durch eine geeichte Quarzplatte bestimmter Dicke, die von den optischen Firmen geliefert wird, möglich ist, und deren Drehung für die verschiedenen Wellenlängen aus den Tabellenwerken zu entnehmen ist. (Näheres bei Landolt l. c.)

Der Halbschatten und damit die totale Helligkeit bei der Einstellung kann durch Drehen des Polarisatornikols (mittels eines hervortretenden Hebels) verändert werden. Die Nullpunktsbestimmung erfolgt erst, nachdem der Hebel in seiner definitiven Lage fixiert ist. Die Empfindlichkeit ist am größten bei kleinem Halbschattenwinkel und heller Lichtquelle. Fremdes Licht muß nach Möglichkeit abgeblendet werden.

¹⁾ Farbfilter bei Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. S. 387; Winther, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 169 (1902); weitere Literatur S. 695.

²⁾ Die anomale Rotationsdispersion. Stuttgart 1921. S. 20 ff. Farbfilter für Polarisationsmessungen bringen die Hersteller von Polarisationsapparaten und die Ver. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf, Berlin, in den Handel.

³⁾ Mayrhofer, Diss. Würzburg 1924 (mit der v. Halbanschen Anordnung, S. 710 und 724).

Sacharimeter. Bei der Bestimmung des Gehaltes von Zuckerlösungen aus dem optischen Drehungswinkel verwendet man häufig die „Sacharimeter“, bei denen die Halbschatteneinstellung nicht durch Drehung eines Analysators erfolgt, sondern bei fest angeordnetem, gekreuztem Polarisator und Analysator durch Kompensation der Drehung mittels einer Quarzplatte von variabler Dicke. Man erhält sie durch Kombination von Rechts- und Linksquarzkeilen, deren Verschiebung an einer linearen Skala abgelesen wird. Da die Rotationsdispersion des Quarzes ungefähr mit derjenigen der Zuckerlösungen übereinstimmt, findet die Kompensation durch die Quarzkeile annähernd für alle Wellenlängen gleichzeitig statt. Dies bringt den großen Vorteil mit sich, daß zur Beleuchtung der Sacharimeter weißes Licht verwendet werden kann. Wegen der Braunfärbung der technischen Zuckerlösungen kommen abgestimmte Farbfilter in Anwendung. Die Rotationsdispersion ist mit Sacharimetern nicht zu ermitteln. (Bezugsquellen S. 756, Anm. 2.)

Die Skalen in diesen Quarzkeilapparaten sind meistens nach der Ventzke-Skala geteilt (26,00 g Rohrzucker auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt, ergeben in einem Rohr von 20 cm Länge bei 20° C 100° Ventzke; 1 Grad Ventzke = 0,3469 Kreisgrade). Zur Bestimmung des Prozentgehaltes einer unbekannten zuckerhaltigen Lösung wägt man dann das „Normalgewicht“ 26,00 g ab, füllt auf 100 ccm auf und liest den Ventzkegrad am Quarzkeil ab, der gleichzeitig den Zuckergehalt angibt. (Näheres, auch über die französische Soleil-Skala, bei Landolt, Schueltz-Gleichen 1. c.)

Die Polarisationsröhren. Die gewöhnliche Ausführung der Röhren, die auch ganz praktisch ist, erfolgt in der Gestalt, daß ein dickwandiges, an den Enden senkrecht zur Achse eben abgeschliffenes Glasrohr mit aufgekitteten Messingröhren versehen wird, welche außen ein Gewinde tragen, das recht weit und tiefgängig herzustellen ist, damit das An- und Abschrauben der Kappen nicht zu viel Zeit beansprucht. Auf die Gewinde schrauben sich Kappen von Messing, welche unter Vermittlung eingelegerter Gummiringe die Verschlußplatten anzudrücken bestimmt sind. Die Röhre ist von einem Mantel aus Blech oder Glas umgeben, welcher zwei Stützen an den Enden nach Art eines Liebig'schen Kuhlens trägt, durch welche Wasser von bestimmter Temperatur geleitet wird. Diese letztere Einrichtung ist wichtig, und man solle bei Neuanschaffung von Apparaten stets dafür, daß sie mitgeliefert wird.

Um die Röhre zu füllen, wird sie zunächst gereinigt, indem man beide Kappen abschraubt, und mittels eines Stabchens aus Holz oder anderem nicht metallischem Material einige aus weicher Leinwand oder

Watte gerollte Zylinder von passender Stärke durch die Röhre schiebt. Dann wird eine Verschlussplatte gereinigt, aufgelegt und mittels der Kappe festgeschraubt. Man lege einen weichen Gummiring in die Kappe und schraube nicht zu stark an, da die Platten durch den Druck leicht doppelbrechend werden und grobe Fehler verursachen können. Dann wird die Röhre umgekehrt und mit der Flüssigkeit gefüllt, so daß ein ganz flacher Meniskus sich über das Röhrenende erhebt. Die zweite Verschlussplatte wird gereinigt und seitlich so über das Röhrenende geschoben, daß die überschüssige Flüssigkeit abgestreift wird; die Röhre ist auf diese Weise ohne jede Luftblase gefüllt. Die zweite Kappe wird mit gleicher Vorsicht aufgeschraubt, und nachdem die Stutzen des Wassermantels mit der Wasserleitung von konstanter Temperatur verbunden worden sind, und die Temperatur sich ausgeglichen hat, kann die Ablesung ausgeführt werden. Die Röhren müssen stets in reinem und trockenem Zustand aufbewahrt werden, da sonst leicht die Kappe mit ihrer Schraube in

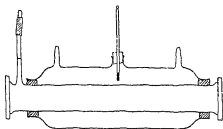


Fig. 510.

unlösbarer Weise zusammenrostet. Man kann den Wasserstrom auch vollständig umgehen, indem man Beobachtungsröhren von der Gestalt Fig. 510 anwendet, deren Schlußplatten aufgekittet sind. Das Rohr samt Mantel wird in den Thermostaten gelegt und nur kurz vor der Beobachtung herausgenommen.

Für Rotationsmessungen bei höherer Temperatur wird nach dem Vorschlag Landolts zwischen Polarisator und Analysator ein Heizkasten oder nach Paul¹⁾ ein fein einstellbarer Thermostat mit Spezialrohren eingeschaltet. Hierfür geeignete Polarisationsapparate bei den S. 756 genannten Firmen.

Die Untersuchung sehr kleiner Flüssigkeitsmengen geschieht mit Hilfe sehr kurzer Röhren nach Abderhalden²⁾ oder einer Kapillarröhre aus schwarzem Glase nach E. Fischer³⁾.

Analyse von polarisiertem Licht. Neben der Kenntnis der Drehung der Polarisationssebene ist es zum Nachweis der Asymmetrie kleiner Teilchen und der Feststellung ihrer bevorzugten Orientierungsrichtung in einigen Fällen wichtig, die Azimutwinkel der Polarisationssebene zu be-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 91, 745 (1916).

²⁾ Abderhalden, München, Mediz. Wochenschr. 1912.

³⁾ E. Fischer, Ber. 44 (1911).

stimmen. Die Versuche werden mit Polarisationsmikroskopen und einfacheren Anordnungen ausgeführt, auf die S. 743 hingewiesen wurde (Rinne l. c.). Sie sind auch geeignet, die Art des beim Durchgang durch ein doppelbrechendes System erzeugten polarisierten Lichtes zu ermitteln und erlauben chemische Schlüsse auf die Natur der anisotropen Teilchen, je nachdem das Licht linear, zirkular oder elliptisch polarisiert ist. Eine allgemeine Anweisung zur Analyse beliebigen Lichtes nach dem Vorschlag von Mach bei Lummer¹⁾. Die quantitative Bestimmung des Polarisationsgrades unreinen polarisierten Lichtes durch Kompensation mit einem Glasplattensatz bei Liebenthal²⁾ und Wood³⁾. Wegen der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln vgl. Gaviola und Pringsheim⁴⁾, Weigert und Kappler⁵⁾. Quantitative Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung bei Freundlich, Stapelfeld, Zocher⁶⁾.

Dichroismus. Der bei gefärbten doppelbrechenden Objekten häufig auftretende Polychroismus oder Dichroismus kann qualitativ mit der Haidingerschen dichroitischen Lupe untersucht werden (vgl. die Lehrbücher der Physik). Quantitative Messungen können mit einem Polarisations-Spektralphotometer (S. 716) ausgeführt werden, indem man das dichroitische Objekt in seinen beiden Hauptschwingungsrichtungen vor dem Eintrittspalt photometert. Für sehr feine Messung geringer Absorptionsunterschiede in den beiden Hauptschwingungsrichtungen des Lichtes verwendet man einen Halbschatten-Polarisationsapparat⁷⁾.

Opaleszenz und Lumineszenzerscheinungen. Manche Stoffe strahlen bei intensiver Beleuchtung sekundäres Licht aus. Diese Leuchterscheinungen können entweder durch diffuse Abbeugung des einfallenden Lichtes (Opaleszenz) oder durch Umwandlung in Strahlung anderer Wellenlänge (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) hervorgerufen werden. Auch das einfach abgebeugte Opaleszenzlicht kleiner Teilchen (Tyndalleffekt) kann eine verschiedene Färbung wie das einfallende Licht haben, weil die abbeugende Wirkung kleiner Teilchen für verschiedene Wellenlängen verschieden ist⁸⁾, und weil durch selektive Absorption an gefärbten trüben Systemen gleichfalls eine Farbtonveränderung eintreten kann. Die Umwandlung der

¹⁾ Muller-Pouillet, Bd. Optik. 3. Aufl. S. 902.

²⁾ Prakt. Photometrie. Braunschweig 1907. S. 399.

³⁾ Physical Optics. S. 298. ⁴⁾ Zeitschr. f. Physik 24, 24 (1924).

⁵⁾ Ebenda 25, 105 (1924).

⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 114, 190 (1925).

⁷⁾ Weigert, Ann. d. Physik 63, 699 (1920). Freundlich, Stapelfeld, Zocher l. c.

⁸⁾ Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1922. S. 521.

Strahlung in fluoreszierenden und phosphoreszierenden Stoffen erfolgt in den weitaus meisten Fällen gemäß der Stokesschen Regel in der Weise, daß das Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht langere Wellen enthält als das erregende Licht. Doch kommen auch Ausnahmen von der Stokesschen Regel vor, bei denen das emittierte Licht kurzwelliger ist als das erregende Licht oder mit ihm in der Wellenlänge übereinstimmt. Die Stokessche Methode der komplementären Strahlenfilter, wobei z. B. im erregenden Licht ein Filter eingeschaltet wird, das nur kurzwellige Strahlen durchläßt, während sich zwischen dem lumineszierenden Objekt und den beobachtenden Auge ein anderes Filter befindet, das nur langwellige Strahlen hindurchläßt, kann daher nur mit Sicherheit entscheiden, daß Fluoreszenz oder Phosphoreszenz und keine Opaleszenz vorliegt, wenn man durch das zweite Filter noch eine Lichterscheinung sieht. Die Auswahl der beiden Filter muß je nach dem Erregungsgebiet der fraglichen Substanz getroffen werden. In vielen Fällen gelingt es, durch die Beobachtung einer Leuchterscheinung bei Bestrahlung mit nur ultraviolettem Licht (Lehmann-Filter¹⁾ von Zeiß, Jena, NiO-Glas) oder einfacher mit einer Kombination eines mit verdünntem *p*-Nitrosodimethylanilin gefärbten Gelatinefilters mit einem dunklen Kobaltglas das Vorhandensein von wahrer Fluoreszenz und Phosphoreszenz nachzuweisen. Dagegen ist die Abwesenheit von Fluoreszenz bei Gegenwart von Opaleszenz nur durch spektroskopische Beobachtungen sicher festzustellen. Auch die Beobachtung des Polarisationszustandes der Sekundärstrahlung bei seitlicher Beobachtung und bei Erregung mit linear polarisiertem Licht ist kein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden verschiedenen Arten, da auch Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht hierbei polarisiert werden kann²⁾. Für quantitative Messungen der Opaleszenz und Fluoreszenz ist das „Tyndallmeter“ nach Mecklenburg und Valentiner³⁾ zu verwenden⁴⁾.

¹⁾ *p*-Nitrosodimethylanilinlösung, Kupfersulfat, Blau-Uviolglas vgl. S. 696.

²⁾ Weigert, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. (4) 1, 100 (1910); Carelli u. Pringsheim, Zeitschr. f. Physik 17, 287; 18, 317 (1923). — Näheres über die Eigenart der Opaleszenz- und Lumineszenzerscheinungen in den Lehrbüchern der Optik, besonders bei Konen in Kayzers Spektroskopie. Bd. IV; Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz. Berlin 1923; und W. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden Dresden 1924; Schaum, Zeitschr. f. wiss. Phot. 9, 414 (1911); Gans, Zeitschr. f. Phys. 17, 384 (1923), 30, 231 (1924).

³⁾ Koll. Zeitschr. 14, 172; 15 149 (1914); Schmidt u. Haensch, Berlin.

⁴⁾ Näheres in den Lehrbüchern der Physik, bei Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomforschung, Leipzig 1923; Wood, Physical Optics, 1919, Kap. 20 und 22; Freundlich, Kapillarchemie; vgl.

Phosphoreszenzerscheinungen werden mit mechanischen und elektrischen Einrichtungen, „Phosphoroskopen“, untersucht, welche die Lumineszenz nach dem Aufhören der Belichtung zu beobachten gestatten. (Vgl. hierzu die Lehrbücher der Physik; Wood, Physical Optics; Kohlrausch, Prakt. Physik.)

Chemilumineszenz. Die quantitative Untersuchung der meisten nur schwachen sekundären Leuchterscheinungen muß mit sehr lichtstarken Spektroskopen und Photometern erfolgen¹⁾, die man sich, da es meistens nicht auf sehr exakte Messungen ankommt, in einigen Fällen mit einfachen Hilfsmitteln improvisieren kann. Dasselbe gilt auch für die Untersuchung der chemilumineszierenden Stoffe, bei denen eine chemische Reaktion mit einer Leuchterscheinung verknüpft ist²⁾.

Ostwald, Licht u. Farbe in Kolloiden; Dresden-Leipzig 1924; Merritt, Nichols, Child, Bull. Nativ. Research. council 5, März 1923; Valentiner u. Rössiger, Berl. Akad. Ber. 1924, 210.

¹⁾ Schmidt u. Haensch, Berlin; Goerz, Berlin.

²⁾ Vgl. Trautz, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 4, 138 (1904); Zocher und Kautsky, Die Naturw. 11, 195 (1923).

Anhang

I. Verzeichnis der im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig abgehaltenen Übungen

1. Molargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung

Erforderlich: Gefrierapparat (Fig. 245, S. 325); Beckmann-Thermometer (Fig. 246, S. 326); $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer; thiophenfreies oder durch Ausfrieren gereinigtes Benzol; Kampfer in Stücken; Kaliumchlorid oder -nitrat.

a) Kampfer in Benzol. Reinigen und Vorrichten des Gefrierapparates; Glasröhrchen zur Führung des Ruhrerstiels; Rührer darf Thermometerkugel nicht reiben. Einstellung des Thermometers (S. 326); hierbei ist Thermometer bereits in Kork befestigt, da anderenfalls beim Einsetzen leicht Quecksilber im Reservegefäß abreißt. Abschlagen des Quecksilbers bei etwa 8° . Abwägen des Benzols (S. 328). Kampfer wird mit Messer in Stückchen von 0,1–0,3 g geschnitten. Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Benzols (S. 330). Im Kältebad ist Eis und Wasser. Impfstift meist nicht erforderlich. Bestimmung wird mehrfach wiederholt. Ebenso Gefrierpunktsbestimmung jeder Lösung. Im ganzen drei- bis viermaliger Einwurf von Kampfer.

Berechnung: Molargewicht des Kampfers (zulässiger Fehler $\pm 5\%$); osmotischer Druck der Lösungen; Schmelzwärme des Benzols.

b) Elektrolyt (z. B. KCl) in Wasser. Quecksilber wird bei etwa $+4^{\circ}$ abgeschleudert. Kältebad besteht aus feingestoßenem Eis und technischem Kochsalz. Impfstift (S. 329) erforderlich. Kaliumchlorid (trocken!) wird entweder fein gepulvert aus Wägeröhrchen eingeschüttet oder mit etwas Alkohol zu Klümpchen eingetrocknet (S. 329). Im übrigen Bestimmung wie unter a). Außerdem ein Versuch bei verschiedenen Überkaltungsgraden.

Berechnet wird scheinbares Molargewicht (Fehler $\pm 2\%$) und Dissoziationsgrad. Unterkühlung muß berücksichtigt werden.

c) Fakultativ: Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung unter Berücksichtigung der Konvergenztemperatur.

(van't Hoff 2, 46, 54; Ostwald 205; Nernst 147, 298, 410¹.)

¹) Die angeführten Seitenzahlen in van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie; Ostwald, Grundriß der allgemeinen

2. Molargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung

Erforderlich: Beckmann-Thermometer (Fig. 246, S. 326); $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer; für a) Siedeapparat mit Luftmantel (Fig. 258, S. 340); etwa 20 Platintetraeder (Fig. 177, S. 251); für b) Siedeapparat mit Dampfmantel (Fig. 177, S. 251); Granaten, Flüssigkeitspipette (Fig. 249, S. 329); ferner möglichst wasserfreier Äther; Benzol; Kampfer; Äthylbenzoat.

a) Kampfer in Äther. (Apparat mit Luftmantel.) Abschleudern des Quecksilbers bei etwa 41° . Tetraeder durch Ausglühen gereinigt. Aufbau des Apparates, wobei zu beachten, daß das Wasser im Kühler in richtiger Richtung fließt und daß der Apparat nicht hermetisch verschlossen ist. Als Kühlwasser zweckmäßig Eiswasser, am besten durch Zirkulationspumpe (S. 126) betrieben. Abwägen des Äthers und Kampfers wie bei Gefrierpunktsbestimmung. Heizflamme: kleine leuchtende Bunsenflamme. Flamme durch Schornstein oder sonst irgendwie vor Luftzug schützen. Kräftig siedend lassen (S. 343). Kondensationsgrenze etwa in der Mitte des Kühlers. Eventuell ist dauernd Temperaturerhöhung zu berücksichtigen (S. 343). Im ganzen werden etwa vier Portionen zu je etwa 0,2 g Kampfer eingetragen.

Berechnung: Molargewicht (Fehler $\pm 3\%$); osmotischer Druck; Verdampfungswärme.

b) Äthylbenzoat in Benzol. (Porzellandampfmantel.) Siederohr mit eingeschmolzenem Platindraht und Granaten als Füllmaterial. Die Granaten werden mit Benzol ausgewaschen, getrocknet und in etwa 3 cm hoher Schicht eingetragen. Das Kühlwasser (Wasserleitung) passiert zuerst Kühler des Siedegefäßes, dann Kühler des Mantels. Im Mantel Granaten und etwa 1–2 cm höhere Schicht Benzol. Thermometerkugel etwa 1 cm oberhalb der Granaten. Heizung mit zwei leuchtenden Bunsenbrennern, die so lange verschoben und reguliert werden, bis gleichmäßiges, kräftiges Sieden. Äthylbenzoat (je etwa 5–10 Tropfen) mittels Pipette durch geraden Kühler eingeführt; um das Austropfen zu unterbrechen, muß zurückgesogen werden.

Berechnung: Molargewicht (Fehler $\pm 3\%$); osmotischer Druck; Verdampfungswärme.

c) Fakultativ: Dampfdruckerniedrigung nach Mitführungsmethode. Molargewichtsbestimmung nach V. Meyer.

(van't Hoff 2, 49; Ostwald 202; Nernst 142, 303.)

Chemie (4. Aufl.); Nernst, Theoretische Chemie (10. Aufl.); Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (10. Aufl.) verweisen auf die theoretische Seite der ausgeführten Messungen.

3. Kalorimetrie

Erforderlich: Kalorimeter (Fig. 268, S. 363), zwei in $0,02^{\circ}$ oder $0,01^{\circ}$ geteilte Thermometer (eventuell zwei Beckmann-Thermometer); Metallschutzhülle (Fig. 282, S. 388).

a) Bestimmung der Neutralisationswärme von HCl mit NaOH. Man stellt sich kohlenaurefreie Natronlauge her, am einfachsten, indem man gewöhnliche, sehr konzentrierte Lauge einige Zeit mit gelöschtem Kalk erhitzt, in Flasche mit Natronkalkrohr absitzen läßt und darauf durch dünne Lage Asbest mit einer Schicht Kalk filtriert. Die klare Lösung wird auf $\frac{1}{1}$ normal gebracht. Inzwischen beide Thermometer nach S. 101 verglichen, eventuell auch mit Normalthermometer, wegen Gradwert. Kalorimeter vorgerichtet, mit Wasser beschickt und über Nacht sich selbst überlassen. In Kalorimetergefäß (etwa 450 cm^3 Inhalt) $200\text{ cm}^3 \frac{1}{2}n$ HCl + 100 cm^3 Wasser (damit Thermometerkugel bedeckt), am besten ebenfalls über Nacht. Gefäß für Natronlauge (100 cm^3), wie Fig. 282, S. 388, so klein, daß Thermometerkugel bedeckt. Ausführung des Versuchs und Berechnung nach S. 366 ff. Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes durch Gewichtsbestimmung, bei Dewargefäßen mittels Kalorifere (S. 374), des Thermometers nach S. 358 durch Volumbestimmung (der Quecksilberkugel allein).

Berechnung: Reaktionswärme für HCl + NaOH in Kilojoule und großen Kalorien. Zulässiger Fehler $\pm 2\%$.

(van't Hoff 1, 142, 151, 157; Ostwald 283; Nernst 594.)

b) Bestimmung der Lösungswärme von KCl oder KNO_3 . Ausführung nach S. 386. Im Kalorimeter sind etwa 450 cm^3 Wasser. Es werden etwa 10 g sehr fein gepulvertes, trockenes Salz eingetragen.

Berechnung: Lösungswärme von einem Mol Salz in Kilojoule und Kalorien (Fehler $\pm 2\%$); ferner Löslichkeitsverhältnis für die Temperaturen 10° und 30° , wenn Salz als vollständig dissoziiert angenommen wird (S. 312).

(van't Hoff 1, 153; Ostwald 306; Nernst 677, 681.)

c) Fakultativ: Bestimmung von Verbrennungswärmen mit Mahler-scher Granate.

4. Optische Messungen

Bestimmung des Brechungsvermögens von KCl in etwa 5%iger und etwa 10%iger wässriger Lösung. Erforderlich: Pyknometer (Fig. 118, S. 201), Refraktometer nach Pulfrich (Fig. 564, S. 745) mit Tabelle, Natriumlampe (Fig. 481, S. 685), kleines, in $\frac{1}{10}$ geteiltes Thermometer, geglühtes reines Chlorkalium.

Man stellt sich durch aufeinanderfolgendes Abwägen von Salz und Wasser in demselben Wägegäschchen (etwa 100 cm³) eine etwa 5%ige Lösung, und ebenso eine etwa 10%ige Lösung her, deren Prozentgehalt p ($= \frac{\text{Gewicht Salz}}{\text{Gewicht [Salz + Wasser]}} \times 100$) genau bekannt sein muß. Das Salz wird auf ein Milligramm, das Wasser auf ein Zentigramm genau abgewogen.

Bestimmung des spezifischen Gewichts beider Lösungen (nach S. 201). Beim Einstellen auf die Marke hängt das Pyknometer in größerem Becherglas mit Wasser, dessen Temperatur durch $^{1}/_{10}^{\circ}$ -Thermometer bestimmt wird. Berechnen, ob Wägungen auf luftleeren Raum reduziert werden müssen oder nicht.

Aufstellung des Refraktometers und Prüfung des Nullpunktes nach S. 745; Bestimmung der Brechungsexponenten der Lösungen nach S. 746, und zwar für jede Lösung an zwei nacheinander eingebrachten Portionen. Bei Wechsel der Lösung Zylinder drei- bis viermal mit neuer Lösung ausspülen. N und d werden nach S. 747 auf dieselbe Temperatur bezogen, unter Voraussetzung, daß Ausdehnungskoeffizient der Lösung gleich dem des Wassers.

Berechnung nach S. 748. Die Formel nimmt die Gestalt an:

$$R \cdot p + \frac{n_{\text{Wasser}} - 1}{d_{\text{Wasser}}} (100 - p) = \frac{n_{\text{Lösung}} - 1}{d_{\text{Lösung}}} 100.$$

Zu berechnen R , welches, aus den Versuchen mit den verschiedenen konzentrierten Lösungen berechnet, innerhalb 5% übereinstimmen muß.

Man berechnet ferner den Einfluß des Temperaturfehlers von 0,1°, eines Fehlers in der Winkelablesung von 1', eines Fehlers in der Bestimmung des Prozentgehaltes resp. der Dichte von 1/100 auf das Resultat.

(Ostwald 254; Nernst 117, 449.)

Fakultativ: Arbeiten mit Differenzrefraktometer, Kolorimeter, Spektrophotometer, spektrophotographische Aufnahmen.

5. Überführungszahl

Überführung von Silber- und Nitration in etwa $\frac{1}{20} n$ Silbernitratlösung. Erforderlich: Überführungsapparat (Fig. 436, S. 572; Silbertitrationsvoltameter (Fig. 434, S. 568); Kupfervoltameter (Fig. 432, S. 566); Milliamperemeter, Rheostat von einigen Tausend Ohm (eventuell Flüssigkeitswiderstand) zum Einstellen der Stromstärke; Kaliumsilbercyanidlösung; $\frac{1}{4}$ l etwa $\frac{1}{20} n$ AgNO₃; $\frac{1}{4}$ l etwa $\frac{1}{80}$ Rho-

danammonlösung; gesättigte, mit Salpetersäure versetzte Ferrialaunlösung; Bürette.

Man wägt angenähert 2 g reines Silbernitrat ab, schmilzt es vorsichtig in einem gewogenen Tiegel, wägt nach Erkalten genau und lost zu 250 cm³. Rhodanlösung wird auf Silberlösung eingestellt.

Man schaltet hintereinander an die Lichtleitung (110 Volt): Regulierwiderstand, Ampèremeter, Überführungsapparat, Silbervoltmeter, Kupfervoltmeter, wobei auf die Stromrichtung zu achten ist.

Ausführung der Versuche nach S. 573 und 574. Behandlung des Silbervoltmeters (S. 568). Nicht vergessen Silberelektrode frisch galvanisch zu versilbern. Kupfervoltmeter S. 566. Stromstärke etwa 10 Milliampere, danach Kupferelektroden berechnen. Kupfervoltmeter dient nicht zur Berechnung, sondern nur um Verwendung kennenzulernen.

Berechnung: Überföhrungszahl von Ag' und NO₃' (S. 573). Fehler $\pm 2\%$; Abweichung des Kupfervoltmeters vom Silbervoltmeter bis 5 %.

(Ostwald 433, Nernst 365; Le Blanc 56.)

6. Elektromotorische Kraft

Erforderlich: Meßdraht (S. 432); ein Akkumulator (zum Platinieren zwei); Kapillarelektrometer mit Stativ (S. 426 und 427). Dreiwegstaster (Fig. 315, S. 426); Rheostat bis 1000 Ohm; Normalelement (Fig. 344, S. 455); 1 Zinkelektrode; 1 Kupferelektrode; 2 Silberelektroden (Fig. 357 links, S. 471); 1 Stück Silberdraht; 2 Platinelektroden (Fig. 362, S. 475); 3 Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten (Fig. 357 rechts, S. 471); Ampèremeter; Scheidetrichter; 100 g Quecksilber; angesauerte HgNO₃-Lösung; Hg₂SO; CdSO + $\frac{8}{9}$ H₂O; Cd-Metall; HgCl; KCl; Kupfersulfat, Zinksulfat; $\frac{1}{4}$ n HCl; $\frac{1}{4}$ n NaOH; NaNO₃; HgO; $\frac{1}{10}$ n AgNO₃; K₂Cr₂O₄; Chromalaun; Ferrosulfat; H₂SO₄-konz.; Natriumacetat; Ammoniumoxalat.

1. Reinigen des Quecksilbers nach S. 186 durch zweimaliges Schütteln mit saurer Merkuronitratlösung. Waschen mit Wasser. Trocknen durch Schütteln mit Filtrierpapier oder hygroskopischer Watte. Eventuell Herstellen einer Okularskala nach S. 55. Kalibrierung des Drahtes nach S. 436 mittels Rheostaten und Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Hierbei Bestimmung der Empfindlichkeit des Kapillarelektrometers.

2. Nachweis und angenäherte Bestimmung der E. K., bei welcher polarisiertes Quecksilber das Maximum der Oberflächenspannung hat.

Schaltung wie Fig. 348, S. 461, nur daß das zu messende Element fortfällt und Pole des Akkumulators vertauscht sind. Man schaltet sukzessive größere Stücke des Meßdrahtes ein und bringt jedesmal die Quecksilberkuppe durch Verschieben des Glasgefäßes wieder in das Gesichtsfeld. Zwischen 0,8 Volt und 1,0 Volt kann man ein flaches Maximum der Oberflächenspannung finden. Durch Hin- und Herschieben des Kontaktes findet man zwei Stellungen, bei denen das subjektive Bild des Meniskus eben zu fallen beginnt. Die Mitte beider Kontaktlagen, die durch Wiederholung genauer festgelegt wird, entspricht der E. K. an der großen Quecksilberelektrode.

(Le Blanc 208)

3. Herstellung einer Kalomelnormalelektrode (S. 481).

4. Einfluß der Konzentration von Zinksulfat und Kupfersulfat auf die E. K. der Daniell-Kette. Aufbau nach S. 470. Zinkelektrode stark amalgamiert, S. 408 (gut abreiben). Kupferelektrode von Zeit zu Zeit frisch galvanisch verkupfert (1 Akkumulator $\frac{1}{2}$ –1 Minute). Gemessen wird:

Zn, ZnSO₄ in 2 l, CuSO₄ in 2 l, Cu.
 „ „ „ 20 l, „ „ 20 l, „

Außerdem jede Elektrode gegen Normalelektrode, die man gleichzeitig in das Zwischengefäß münden läßt. Zwischengefäß enthält gesättigte KCl-Lösung, vgl. S. 489.

Beim Übergang von konzentrierten zu verdünnten Lösungen müssen Reste der konzentrierten Lösung sorgfältig entfernt werden. Man berechne die Genauigkeit, mit der Lösungen hergestellt werden müssen, wenn 1 Millivolt Fehler zulässig. Man beachte, daß E. K. sich nicht momentan einstellt; man macht daher alle Minuten eine Ablesung, bis konstant. Hier, wie überhaupt nach jeder Messung, Messung des Normalelements. Es werden die E. K. der einzelnen Elektroden berechnet (S. 485) und hieraus die E. K. der ganzen Elemente berechnet und mit der experimentell gefundenen verglichen (Fehler + 2 Millivolt). Es wird ferner der gefundene Einfluß der Verdünnung mit dem berechneten (unter Berücksichtigung der Dissoziation aus Leitfähigkeitszahlen) verglichen. Übereinstimmung bei Kupfer angenähert, bei Zink meist schlecht.

(Ostwald 482; Nernst 715, 718, 724; Le Blanc 144, 229.)

5. Konzentrationsketten mit Überführung. a) Hg, HgCl, KCl_{konz.} — KCl_{verd.}, HgCl, Hg. Die einzelnen Elektroden werden hergestellt wie bei Normalelektrode angegeben (S. 481). In das Zwischengefäß kommt die jeweilige konzentrierte Lösung. Man mißt $\frac{1}{2}$ n gegen $\frac{1}{5}$ n,

$\frac{1}{10}n$ gegen $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{2}n$ gegen $\frac{1}{100}$ und vergleicht gefundene Zahlen mit berechneten (unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades und unter der Annahme, daß die Flüssigkeitspotentialdifferenz = 0). Fehler ± 2 Millivolt.

b₁) Dieselben Versuche mit HCl an Stelle von KCl; die Flüssigkeitspotentialdifferenz wird nach der Nernstschen Formel berechnet.

b₂) Man mißt $\frac{1}{10}n$ HCl gegen $\frac{1}{100}n$ HCl; im Zwischengefäß befindet sich gesättigte oder $\frac{1}{2}$ gesättigte KCl-Lösung (S. 489).

c) Hg, HgO, $\frac{1}{2}n$ NaOH gegen $\frac{1}{10}n$ NaOH, HgO, Hg. Sinn der E. K. an Berührungsstelle kehrt sich (im Vergleich zu b) um.

(Ostwald 486, Nernst 727, 743; Le Blanc 167.)

6. Löslichkeitsbestimmung von Chlorsilber. Man mißt die Kette Ag, $\frac{1}{10}n$ AgNO₃, $\frac{1}{10}n$ KNO₃, $\frac{1}{10}n$ KCl, AgCl, Ag. Die $\frac{1}{10}n$ KCl-Lösung wird mit ein paar Tropfen Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die beiden Silberelektroden werden, miteinander verbunden, elektrolytisch in einer Kaliumsilbercyanidlösung frisch versilbert, wobei ein Silberdraht als Anode dient. Nach dem Versilbern und Abwaschen werden beide in dieselbe $\frac{1}{10}n$ AgNO₃-Lösung getaucht und etwaige Potentialdifferenz gemessen. Falls solche vorhanden, läßt man sie über Nacht metallisch verbunden in Silberlösung stehen.

Berechnung des „Löslichkeitsproduktes“ von AgCl und der Löslichkeit in reinem Wasser, wobei Dissoziationsgrade von $\frac{1}{10}n$ AgNO₃ und KCl berücksichtigt werden.

(Ostwald 499, 503; Nernst 745; Le Blanc 188)

7. E. K. der Sauerstoff-Wasserstoffkette in saurer und alkalischer Lösung. Zeitliches Verhalten von Gaselektroden (S. 475 ff.). Die Platinelektroden nach S. 508 platinieren, darauf nach S. 509 Reste der Platinierungsflüssigkeit zerstören. Auswaschen der Elektroden. Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit einem Akkumulator etwa 15 Minuten, um Elektroden mit Gasen zu sättigen. Hierauf Einzelelektroden zusammensetzen und durch Durchleiten der betreffenden Gase (gereinigt) unter Schütteln die Lösung sättigen. Zwischengefäß enthält $\frac{1}{2}n$ KCl-Lösung, in welche auch Normalelektrode taucht.

a) Beide Gase in $\frac{1}{10}n$ HCl. Die E. K. der einzelnen Elektroden gegen Normalelektroden werden von Zeit zu Zeit gemessen. H₂-Elektrode wird bald konstant. O₂-Elektrode ändert sich fortwährend.

b) Beide Gase in $\frac{1}{10}n$ NaOH (nachdem frisch elektrolytisch mit Gas beladen). Zeitliches Verhalten wie unter a).

c) Wasserstoff in $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{10}$ HCl mit Platin- oder Iridiumelektrode gegen $\frac{1}{2}$ KCl-Kalomelektrode.

d) $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{10}$ HCl mit Chinhydronzusatz und Pt oder Au-Elektrode gegen $\frac{1}{2}$ KCl-Kalomelektrode; bei c) und d) gesatt. KCl im Zwischengefäß.

Man berechnet aus dem Unterschied der E. K. der Wasserstoffelektrode in saurer und alkalischer Lösung die Dissoziationskonstante des Wassers, eventuell unter Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentialdifferenzen mittels der Planckschen Formel.

(van't Hoff 1, 126; Ostwald 503; Nernst 734, 747; Le Blanc 178.)

8. Oxydations- und Reduktionsketten (S. 478). Einfluß der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe (qualitativ). Gemessene Kette: Platin in Ferro-Ferrisalzlösung gegen Platin in Kaliumbichromatlösung. Die mit O_2 resp. H_2 vom vorigen Versuch beladenen Platinelektroden werden zunächst kurz geschlossen in einer angesäuerten Lösung, die Ferrosalz und Ferrisalz enthält, sich selbst überlassen; dadurch verschwinden die okkludierten Gase bis auf geringen Rest (warum?). Aufbau des Elements ganz wie bei Gasketten, nur Elektroden ganz eingetaucht. Die Elektrolytlosungen können beliebiger Konzentration sein (etwa $\frac{1}{10} n$). Man mißt die E. K. der Einzelelektroden gegen Normalelektrode. Hierauf fügt man zur Eisenlösung etwa fünf Tropfen konz. H_2SO_4 hinzu und mißt wieder; hierauf festes Natriumacetat im Überschuß, bis Lösung dunkelbraun (Messung). Hierauf Ammoniumoxalat (fest) im Überschuß (Messung). Ebenso fügt man zur Kaliumbichromatlösung zwei Tropfen konz. H_2SO_4 (Messung), dann weitere drei Tropfen (Messung), hierauf Natriumacetat im Überschuß (Messung), endlich NaOH (fest) bis alkalisch (Messung). Auf Grund der Formeln für die Elektrodenvorgänge (S. 467) gibt man sich Rechenschaft über Ursache des Einflusses der Zusätze.

(Ostwald 510, 518; Nernst 748; Le Blanc 235.)

9. Eichung eines Amperemeters oder Bestimmung des inneren Widerstandes, z. B. des Normalcadmiumelementes, nach S. 499 ff.

Fakultativ: Herstellung von Kapillarelektrometer und Normal-element. Elektrometrische Titration.

7. Leitfähigkeit von Elektrolyten

Erforderlich: Ein Akkumulator (zum Platinieren zwei), Meßdraht, Widerstandskasten, Leitfähigkeitsgefäß mit Halter (Fig. 388, S. 510), gereinigtes Chlorkalkum, Leitfähigkeitswasser resp. Apparat zum Durch-

saugen kohlenstofffreier Luft, Telephon, Galvanoskop, Induktorium, Momentschlüssel, Dauerschlüssel, Natriummetall, Bernsteinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, $\frac{1}{2} n \text{ HCl}$.

1. Kalibrieren des Meßdrahtes nach der Methode von Strouhal und Barus nach S. 437. Die ersten 10 cm werden außerdem mittels Rheostaten kalibriert (S. 436). Als Nullinstrument dient sowohl Galvanoskop, wie Induktorium und Telephon (S. 513), um letztere kennenzulernen.

2. Ausdämpfen der Gefäße nach S. 513. Platinieren der Elektroden und Reduzieren der Reste der Platinierungsflüssigkeit (S. 508). Aufbau des Apparates nach S. 502 und ff. Auswässern der Elektroden mit Leitfähigkeitswasser, wobei gleichzeitig Leitfähigkeit des Wassers bestimmt wird (S. 536). Herstellung einer $\frac{1}{10} n \text{ KCl}$ -Lösung aus geglühtem, reinen (eventuell umkristallisierten) Chlorkalium. Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes (S. 516). (Schätzung der Widerstandskapazität aus Dimensionen.) Bestimmung wird mit mehrfach erneuerter Lösung wiederholt (Temperaturgleichgewicht abwarten). Hier wie stets wird jede Einstellung wiederholt und Mittel genommen. Man beachte die Stromwärme (S. 514). Ferner wird jeder Elektrolytwiderstand mit zwei oder drei verschiedenen Rheostatenwiderständen gemessen.

Man berechnet die spezifische Leitfähigkeit des Wassers.

3. Bestimmung der Dissoziationskonstante einer Säure. Man stellt sich 100 cm³ einer $\frac{1}{8}$ molarnormalen Lösung her; ferner nach S. 523 zwei 10-cm³-Pipetten: eine markiert auf Aufnahme, die andere auf Ausfluß. Man mißt die Leitfähigkeit bei $v = 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024$. Herstellung der Verdünnungen nach S. 522. Vor dem Einfüllen der Säure Gefäß und Elektroden trocknen (S. 522).

Berechnung der Dissoziationskonstante nach S. 521 und Tabelle S. 528; Abweichung der Einzelwerte vom Mittel $\pm 1\%$; μ_{∞} wird nach S. 527 aus der Atomzahl ermittelt.

(Ostwald 450; Nernst 509; Le Blanc 86.)

4. Bestimmung der Basizität einer organischen Säure. Kohlenstofffreie Natronlauge, durch Auftropfen von Wasser auf Natrium nach S. 537 erhalten, wird mittels der obigen Bernsteinsäure ($= \frac{1}{8}$ titrimetrisch normal) auf $s_{1/2}$ gebracht. Weiter wie S. 522.

(Ostwald 454; Le Blanc 109.)

Fakultativ: Bestimmung des inneren Widerstandes von Elementen nach der Methode von Dolezalek-Gahl. Leitfähigkeitstitration.

8. Reaktionsgeschwindigkeit

Erforderlich: Thermostat, Flaschen mit Bleibeschwerung, $\frac{1}{2}n$ HCl, $\frac{1}{10}$ Barytlösung, Titriervorrichtung (Fig. 109ff., S. 196), 2 cm³ Pipette, Polarisationsapparat, Natriumlampe (Fig. 481, S. 685), Beobachtungsrohr (Fig. 510, S. 760), Methylacetat, Äthylacetat, kohlen-saurefreie Natronlauge (S. 685), Zucker.

1. Katalyse des Methylacetats durch Säuren. Ausführung und Berechnung nach S. 602.

2. Inversion des Rohrzuckers durch $\frac{1}{2}n$ und $\frac{1}{2}n$ HCl. Ausführung nach S. 604 und 683. Die Konstanten stehen im Verhältnis 2 : 1.

Die Versuche 1 und 2 dauern etwa drei Tage, daher spätestens Donnerstag früh anfangen. Die besten Bestimmungen am Nachmittag des ersten Tages.

3. Verseifung von $\frac{1}{10}$ Äthylacetat durch Natronlauge. Ausführung nach S. 606.

(van't Hoff 1, 119, 171, 3, 116; Ostwald 320¹⁾, 325; Nernst 548, 555, 559.)

Fakultativ: Katalyse der Reaktion: Persulfat-Jodwasserstoff durch Eisen- und Kupfersalze.

Ferner fakultativ: Bestimmung des kritischen Druckes der inneren Reibung, der Oberflächenspannung, der Dielektrizitätskonstante.

II. Vergleichstabellen

Energiemaße

Die nebeneinanderstehenden Zahlen entsprechen einander:

Gramm- kalorie bei 15°	Gramm- gewicht × cm	Wattstunde	Erg = Dyne × cm	Liter- Atmosphäre	Joule = Volt × Cou- lomb
1	42,70 · 10 ¹	11,632 · 10 ⁻⁴	41,88 · 10 ⁹	41,33 · 10 ⁻⁸	41,88 · 10 ⁻⁷
23,41 · 10 ⁻⁶	1	27,24 · 10 ⁻⁸	98,06 · 10	96,77 · 10 ⁻⁸	98,06 · 10 ⁻⁸
85,93 · 10	36,70 · 10	1	36,00 · 10 ⁹	35,53	36,00 · 10 ²
23,87 · 10 ⁻⁹	10,198 · 10 ⁻⁴	27,78 · 10 ⁻¹²	1	98,70 · 10 ⁻¹¹	10 ⁻⁷
24,20	10,332 · 10 ⁵	28,15 · 10 ⁻⁹	10,132 · 10 ³	1	10,132 · 10
23,87 · 10 ⁻²	10,198 · 10 ³	27,78 · 10 ⁻⁸	10 ⁷	98,70 · 10 ⁻⁴	1

¹⁾ Dasselbst soll die erste Gleichung lauten: $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k = k\theta$.

Gaskonstante

$$R = \frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}} \text{ (Wasserstoffskala).}$$

Energiemaß	R
g-cal. (15°)	1,985
g-Gewicht \times cm (45°)	$8,476 \cdot 10^4$
Wattstunde	$2,309 \cdot 10^{-8}$
Erg	$8,316 \cdot 10^7$
Literatmosphäre	$8,207 \cdot 10^{-2}$
Volt \times Coulomb	8,316

Die Maßeinheit ist hierbei 1 Mol = 1,0000 g eines idealen Gases vom Molargewicht $\frac{1}{32,000}$ von O₂. Diese Masse erfüllt unter dem Drucke von einer Atmosphäre bei 0° den Raum 22,411 Liter.

Gasdichte. 1 Liter Sauerstoff wiegt unter idealen Verhältnissen 1,4279 g, 1 Liter trockene, kohlensäurefreie Luft 1,293 g.

Thermodynamische Symbole

Die Verschiedenheit der Bezeichnungen in thermodynamischen Rechnungen macht es wünschenswert, eine vergleichende Übersicht zu haben. Die folgende Tabelle¹⁾ enthält die Bezeichnungen, wie sie in den bekanntesten Büchern gebraucht werden. Das Vorzeichen entspricht der sogenannten egoistischen Rechnung, positives Zeichen bedeutet also Energieverlust des Systems an die Umgebung.

Autor	Energie	Wärme	Arbeit
Clausius, Mech. Wärmetheorie	- dU	- dQ	+ dW
Gibbs, Therm. Studien	- dz	- dH	+ dW
Helmholtz, Vorlesungen	- dU	- dQ	+ dA
Sackur, Thermochem. und Thermodyn.	+ dU	+ dQ	- dA
Maxwell, Theorie der Wärme	- dE	- W	+ A
van't Hoff, Lois d'équil. chim.	-	- Q	+ F
Nernst, Theor. Chemie	+ U	- Q	+ A
Duhem, Traité méc. chim.	- dU	+ dQ	- dC
Planck, Thermodynamik	- dU	- Q	- A
Helm, Math. Chemie	- dE	- dQ	- dA
Haber, Thermodyn. techn. Gasreakt.	+ dU	+ q	+ A

¹⁾ Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 97 (1906).

Nachtrag

- Zu S. 52. Vgl. auch Luckey, Einführung in die Nomographie (Leipzig 1920, bei Teubner).
- Zu S. 67. (Anm.) Ein Instrument zur Messung sehr geringer Dicken liefert Zeiß.
- Zu S. 70. Die Verstellbarkeit des Tubus läßt sich durch Anwendung von Linsen variabler Brennweite ersetzen (z. B. 1,2 bis 2,4 von Zeiß oder a von Leitz).
- Zu S. 71. Hat man häufig solche Wägungen zu machen, so empfiehlt sich die Benutzung eines aus dem verwendeten Papier selbst hergestellten Gewichtssatzes; man ist dann unabhängig von der Feuchtigkeit.
- Zu S. 72. Sehr saubere und billige Kreisteilungen auf Spiegelglas liefert Zeiß.
- Zu S. 81. Als Material dient meist Messing, welches vergoldet oder plattiniert wird, oder auch Bergkristall. Für die Bruchgramme verwendet man Platin, Neusilber oder Aluminium und unterscheidet sie durch die Form (fünf-, vier- und dreieckig bei Blech, verschiedene Haken oder Spiralen bei Draht). Die zweckmäßigste Einteilung ist 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50 usw. nach oben und unten.
- Zu S. 129. Bei Hauptschlußmotoren legt man den variablen Widerstand parallel nur zum Anker (Barkhausen, Physik. Zeitschr. 11, 1131 [1914], daselbst auch Schaltung für Nebenschlußmotoren).
- Zu S. 206. Wesentlich genauer kann man ablesen, wenn man an das Rohr unten nach Art der Gay-Lussacschen Gießburette ein enges Rohr anschmilzt und dieses mit Teilung versieht.
- Zu S. 225. Zu Anm. 5. Neue von Stock (Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 33 [1917]) angegebene Formen aus Porzellanmasse liefert die Berliner Porzellanmanufaktur.
- Zu S. 242. Über Druckbomben für hohe Temperaturen vgl. auch Morey, Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1173 (1917).

- Zu S. 289. Über eine Abänderung der Ostwaldschen Methode vgl. Manchot, Zeitschr. f. anorg. Chem. **141**, 38 (1924).
- Zu S. 311. Über Analyse von Löslichkeit bei hohem Druck durch elektrische Leitfähigkeit vgl. Pitschel, Diss. Leipzig 1916.
- Zu S. 312. Über Umrechnung von Konzentrationsangaben vgl. etwa Hoffmann, Atomprozent und Gewichtsprozent (Halle 1912. W. Knappe).
- Zu S. 337. Über Kryoskopie bei hohen Temperaturen vgl. auch Matthews, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1125 (1917).
- Zu S. 341. Cottrell, Journ. Am. Chem. Soc. **41**, 721 (1919), und Washburn, ebenda S. 729, haben den Beckmannschen Apparat so umgebaut, daß das oberhalb der siedenden Flüssigkeitsmasse befindliche Thermometer dauernd von der Flüssigkeit überspült wird. Vgl. dazu Spencer, ebenda **43**, 301 (1921).
- Zu S. 352. Über die Analyse des Dampfes mittels des Gasinterferometers vgl. Berl und Rau, Ber. **57**, 1829 (1924).
- Zu S. 376. Eine elektrische Heizanordnung mit Widerstandsthermometer und Strommessung durch ein Coulometer verwandten Hulett, Seibert und Taylor, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 39 (1917).
- Zu S. 386. Andere Anordnung für Lösungswärmen bei Matthews, Krause und Bohson, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 398 (1917), sowie Wust und Lange, Zeitschr. f. physik. Chem. **116**, 161 (1925).
- Zu S. 390. Vgl. ferner Wüst und Lange, Zeitschr. f. physik. Chem. **116**, 161 (1925), sowie Drucker und Weißbach, ebenda 1925.
- Zu S. 392. Anm. 2. Ferner Richards und Davis, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 341 (1917).

Namenverzeichnis

A.

Abbe 750, 751.
 Abbot, G. A. 312, 351, 595.
 Abderhalden 698, 760
 Abegg, R. 51, 336, 337,
 338, 492, 512.
 — u. Cox 493.
 — u. Gaus 576.
 — u. Mueller 538.
 — u. Sherrill 612.
 Abel 609.
 Acree 515.
 — s. a. Taylor.
 — u. Washburn 503.
 Adam 94.
 Adams 140, 241, 590.
 — s. a. Hall.
 Ahrens 592, 596.
 Albrecht 707.
 Allmand 305.
 — s. a. Donnan.
 — u. Polack 471.
 Altrup 403.
 Altschul 264.
 Amagat 171, 175, 235, 237,
 239
 Ambronn 739, 744.
 Amici 751.
 Amsler 71
 Andant 159.
 Anderegg, s. Forbes.
 Andrae 118.
 Andrejew 610
 Andrews 373, 476.
 Andrich u. Le Blanc 689,
 695.
 — s. a. Le Blanc.
 Angerer, E. v. 595, 646.
 Ångström 290.
 Anschütz 255.

Antropoff, A. v. 219
 Archibald 271.
 — s. a. Richards.
 Arndt, K. 511, 540.
 — u. Geuler 540.
 Arrhenius 161, 280, 312,
 385, 508, 509, 511,
 521, 539, 606.
 d'Arsonval 132.
 Askenasy 141, 225, 309
 Aston 86, 213
 Aten, H. W. 511, 540
 Auerbach 705.
 — u. Smolczyk 479.
 Autenrieth 726.
 Ayrton u. Mather 413.

B.

Babiński 458, 462.
 Babo 226
 Baborovsky 496, 541.
 Bach, O. 598
 Baedeker 540.
 Bahr, E. v. 215.
 Baker 226, 298, 299.
 Balcom, R. W., s. Bre-
 dig, G
 Baly 133.
 — s. a. Hartley.
 Bancroft 521.
 Bannetitz 125.
 Barger 350.
 Barkhausen, H. 541, 775.
 — u. Kurz 554.
 Barmwater 521.
 Barnes, H. T. 377.
 Barry 371.
 Bartels 415.
 Barthel 143
 Barus 59, 172.

Barus, s. a. Strouhal.
 Bates, H. H. 342, 525.
 — Mullaly, J. M., u.
 Hartley, H. 597.
 — u. Vinal 564, 569.
 — s. a. Washburn.
 Baud 279.
 Bauer, Heinz 133, 225,
 450.
 Baumé 200
 Baur 739.
 Bausch and Lomb 742.
 Baxter 207, 292, 297
 Bayrische Metallwerke
 138
 Beans u. Oakes 473.
 Beattie, s. Mc Innes.
 Beck 270.
 — R. and I. 742.
 Becker, s. Coehn.
 Beckmann, E. 145, 215,
 244, 251, 254, 256,
 295, 324, 326, 327,
 328, 332, 333, 334,
 336, 338, 341, 342,
 343, 346, 347, 348,
 351, 353, 385, 386,
 598, 686, 764, 765
 — u. Faust, O. 598.
 — u. Waentig 583.
 Becquerel 739.
 Bedford 337, 340, 590
 Beer 714, 715, 720, 730
 Behn, U. 373, 397.
 Behr, s. Richards.
 Behrens, B. 72, 378, 670.
 — u. Drucker 451.
 Bell, I. M. 506, 597.
 — s. a. Washburn.
 Bellati 260.

- Benedicks 267, 404, 415, 504.
 Bennewitz 174
 Benoit 183.
 Benrath 540
 Benson 337.
 Berek 745
 Bergius 225, 241.
 Bergmann, L. 555.
 Berkeley 208, 324.
 Berl u. Rau 776.
 Berthelot, D 211, 355, 356, 361, 383, 388, 390.
 Berzelius 471.
 Bestelmeyer 415.
 Beutell 220.
 v. Bichovsky 225.
 Bielz 730.
 Bigelow 610.
 Bulmann 479, 480.
 Billetter, J. 50.
 Biltz, H. 318, 324.
 — W 52, 256, 311, 611.
 — u. Gahl 609.
 Bingham 268, 270.
 Biot 752.
 Birnbrauer 139, 141, 142.
 Biron, E. 172, 365.
 Bittner, s. Ham.
 Bjerrum, N. 174, 380, 488, 489, 490, 525, 596.
 Blackman, Ph 322.
 Blanchard, s. Noyes.
 Bleckmann u. Burger 225.
 Bleier 197, 228, 319.
 Block 541.
 Bodenstein, M. 118, 121, 124, 125, 126, 136, 140, 163, 175, 181, 224, 225, 593, 609, 610, 733, 735.
 — u. Dux 737.
 — u. Fink 610.
 — u. Katayama, M. 613.
 — u. Pohl 497.
 — s. a. Starck, G.
 — s. a. Stock.
 Bodenstein, M., u. Wol-
 gast 609.
 Bodländer 462, 610, 613.
 — u. Fittig 611.
 Bogdan 293, 296, 324.
 Boguski 609.
 Bohlin, H. 637.
 Bohnson, s. Matthews
 Bohr 610.
 Bois, G., s. Petit Bois.
 Boeke 141.
 Boll, M 703.
 Bolle 279.
 Bolton 141, 568
 Boltwood 220.
 Boltzmann 206.
 Bompiani 364, 371.
 Bonhoffer 736.
 de Boer 239, 242, 243.
 Born 730.
 Börnstein 299
 Bose 113, 457, 462, 496.
 Bosse 503
 Bothe, W. 643, 658, 666
 Böttger 539.
 Bottomley 279
 Boucher 50.
 Bourdillon 533.
 Bovard u. Hulett 564.
 Boyle 171.
 Boys, C. V. 397
 Bradley 131, 294.
 Bradshaw 226, 698.
 Braehmer, s. Fischer, F.
 Bragg 618, 626, 628, 629, 630, 632, 635, 639, 640.
 Brand 498.
 Brann, A. 597.
 Brauer 49.
 Braun, Paul 587.
 — s. a. Hartmann.
 Brauns 743.
 Bray 609.
 — s. a. Kraus.
 Bredig, G. 284, 351, 492, 538, 539, 609
 — u. Balcom, R W 597.
 — u. Epstein, F. 593.
 Bredig, G., u. Frankel 612.
 — u. Hahn 423
 — u. Stern, E. 612.
 Breest, s. Sand 612.
 Breithut 348.
 Breiting 182.
 Bremker-Kallius 49.
 Breuer 156.
 Bridgman 172, 240, 241, 242.
 Brighton, s. Lewis.
 Brill, O. 86.
 Brislee, s. Luther.
 de Brogie 631
 Bronsted, J. N. 182, 213, 228.
 — u. Pedersen, K. 597.
 Brown 334.
 Browne 131.
 Brühl 748.
 Bruner, L. 280.
 — u. Galecki, A. 598.
 — u. Tolloczko 610.
 Bruni 614
 Brunn 49
 Brunnell, K F. 597.
 Brunner, E. 205, 280, 496, 498, 609, 610, 612.
 Brünnow, F. 70.
 Bruns, H 37, 71.
 van Brunt 293.
 Bruyn, Lobry de, u. Jun-
 gius 614.
 Buchi 488, 736.
 Buckingham 94.
 Buckner, s. Hulett.
 Budenberg 242.
 Buest 214, 220.
 Bugarszky, St. 475, 598
 Bunge 73, 74, 75.
 Bunsen, R. 62, 228, 257, 315, 322, 361, 393, 394, 395, 397, 398, 706.
 — u. Roscoe 700, 737, 739.
 Burgers 351.
 Burgess 102, 155.

Burgess u. Le Chatelier 579.
 Burgstaller, H. 597.
 — s. a. Rothmund, V.
 Burian, R. 330.
 Burke, K. A., u. Donnan, F. G. 597.
 Burkhardt 52.
 Burklen, O. 37.
 Burt 254, 295.
 Bury 334.
 Busch, E. 742

C.

Cailler 698.
 Cailletet 238, 242
 Callendar 377, 406.
 Calvert 313, 509, 576, 612.
 Cambridge Scientif. Instr Co. 422
 Campbell 445
 — s. a. Hartley.
 Carelli u. Pringsheim 762
 Cario u. Franck 689, 737.
 Carpentier 422.
 Carrell 351
 Carver, W. C., s. Richards, T. W.
 Case 711.
 Caspar 105, 106, 108.
 Cassuto 287.
 Castille, A., u. Henri, V. 597, 598.
 Caubet 287.
 Centnerszwer 237, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267.
 — s. a. Walden.
 Chadwick, J., s. Russell, A. S.
 Chaperon 444.
 Chapman u. Ramsbottom 737.
 Chappuis 183, 184, 234.
 Charpentier 163.
 Chattock 224.
 Chikashigé 256.
 Child, s. Merrett.

Christiansen, J. A. 696.
 —, Hevesy u. Lomholt, S. 670.
 Christoff 289.
 Churchill, J. B. 102.
 Clapeyron 253, 260.
 Clark 458, 478
 Clarke, F. W. 208.
 Clausius 253, 260, 774.
 Clément 138, 381
 Cochiu, M. 452.
 Cohen, E. 135, 237, 238, 239, 241, 242, 243, 267, 259, 261, 280, 311, 386, 492, 583, 609.
 — u. Schut, W. 492, 540, 593.
 Coehn 737.
 — u. Becker 737.
 Cole, s. Forbes.
 Collins 216.
 — s. a. Richards.
 Collot, A. 75.
 Coolidge 179, 240, 616.
 — s. a. Noyes.
 Cooper-Hewitt Co. 736.
 Cornu 756.
 Corran 484.
 Cottle, s. Noyes
 Cottrell 159, 475, 776.
 Coulomb 563.
 Cox, s. Abegg.
 Crafts 253.
 Cramer, s. Luppö.
 Crawford 220.
 Crehore 415.
 Crelle 51.
 Cumming 122, 246, 284.
 Cundall, J. 611.
 Curie, P. 75.

D.

Daemen-Schmid 51.
 Daniell 446.
 Dannecker 587.
 Danneel 568, 569, 610.
 — s. a. Wilsmore.

Danner, P. S., s. Hildebrand, J. H.
 Dantsize 139
 Daßler, A., s. Thiel, A.
 Daudt 179.
 Davies 213.
 Davila 294.
 Davis 614.
 — s. a. Richards.
 Davy 209.
 Day 138, 256.
 Debye 525, 626.
 — u. Scherrer 635, 636, 637, 639, 640.
 Dede 566.
 Denham, s. Richards.
 Denison 576.
 — u. Steele 577.
 Dennert u. Pape 49
 Derby 131.
 Desaga 217.
 Desamari 346.
 Des Coudres 241, 413
 Desormes 381.
 Deutsche Gluhfaden-fabrik 407
 Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt 158.
 Deutsche Land- u. Seekabelwerke 422
 Deutsche Quarzschmelze 736.
 Dewar, J. 132, 223, 256, 336, 339, 342, 364, 373, 398.
 Dexter, s. Kraus.
 Dibbern 413.
 Dibbitts 297, 298.
 Dickinson, s. White.
 Dießelhorst 235, 362, 378, 413
 Dieterici, C. 172, 244, 336, 373, 384, 397.
 Dimmer 94, 175
 Dittler 698.
 Ditttrich 575
 Dixon, H. B. 593, 698
 v. Djakonoff 142.

- Dobson 711.
 Dolezalek, F. 285, 423, 424, 459, 490.
 — u. Franke 504.
 — u. Gahl 500, 772.
 — s. a. Kohlrausch.
 Doelter 272.
 Domke 200.
 Donau 760.
 Donnan, F. G. 611.
 — u. Allmand 484.
 — s. a. Burke, K. A.
 Dorgelo 723.
 Dorn 188.
 Drucker, C. 95, 133, 163, 178, 179, 240, 253, 271, 280, 289, 290, 301, 302, 303, 313, 322, 330, 339, 346, 347, 378, 390, 592, 610, 612.
 — s. a. Behrens.
 — Gomez, Gifford u. Karsansky 471.
 — Jiménez u. Kangro 414, 581, 583, 586.
 — u. Kršnjavi 572.
 — u. Riethof 471, 474, 478, 479.
 — s. a. Rothmund.
 — Tarle u. Gomez 569.
 — u. Weißbach 776.
 Drude 562.
 Duane 398.
 du Bois-Reymond 461.
 Du Bois u. Rubens 413, 414.
 Dubosq 726.
 Ducleaux et Hautet 697.
 Ducretet 242.
 Duhem 774.
 Düllberg 611.
 Dundon, S. A. 155.
 Dunstan, A. E. 595.
 Durand 71.
 Dutoit 279.
 Dux 175, 225.
 — s. a. Bodenstein.
- E.**
 Easley, G. W., s. Rosenoff, M. A.
 Eastman, E. D. 499, 503, 515.
 Ebersole 303.
 Ebert, L. 220.
 — s. a. Halban, H. v.
 Eckardt 224.
 Eckert, F. 71.
 — s. a. Pummerer, R.
 Edelmann 182.
 — Th. 415, 419, 422, 429.
 Eder 698, 700.
 Edison 403.
 Edler u. Schuster 448.
 Edwards, M. G., s. Orton, K. J. P.
 Eggert u. Noddack 732, 734, 736.
 Ehlers 742.
 Einstein, A. 593, 617, 735.
 Einthoven, W. 413, 415.
 Eisenlohr 751.
 Eisenreich 564.
 Elbs 498.
 Ellenberger 278.
 Ellus, s. Noyes.
 Elster 217.
 — u. Geitel 412, 423, 449, 710.
 Emde, F. 37.
 Emden 244.
 Emich 86, 157, 316.
 v. Ende 611.
 Enderli 241, 242.
 Engelmann, Th. 445.
 Eötvös 278.
 Epstein, F., s. Bredig, G.
 Erdmann, E. 223, 252.
 Errera 706.
 Eschmann 142.
 Esson, V. 609.
 — s. a. Harcourt, W.
 Estreicher, T. 133, 660.
 Eucken, A. 373, 377, 380, 498, 541.
 Ewan 336.
- Ewbank 334.**
Ewest, s. Skaupy.
Eykman 382.
- F.**
 Faber, A. W. 40.
 — s. a. Ham
 Fajans, K. 203.
 — u. Richter, F. 670.
 Falk 572.
 — s. a. Noyes.
 Faraday 471, 755.
 Faust, O. 270, 271, 403.
 — s. a. Beckmann, E.
 Favre 398.
 Fawsitt 271.
 Fedotieff 311.
 Feigl 728.
 Felciani, C. 613.
 Feußner 404, 444, 465, 507.
 Feustel 277.
 Fick 279.
 Findlay 324, 614.
 Fink, s. Bodenstein.
 Finkelstein, A. 138.
 Finnemore, H., s. Wade, J.
 Fischer 613, 721.
 — s. a. Scheibe.
 — A. 138, 141, 255.
 — E. 760.
 — F. 295, 324, 413.
 — u. Brachmer 737.
 —, Thiele u. Maxted 566.
 Fittig, s. Bodlander
 Fleischer 197.
 Flügel 337, 590.
 de Fonseca 134.
 Foote, H. W. 132, 337, 509.
 — u. Scholes 613.
 Forbes 310.
 — u. Anderegg 484.
 — u. Cole 484.
 — s. a. Luther.
 — s. a. Richards.
 Forch, C. 231, 277, 398.
 de Forest Palmer 172.

- Foresti 390.
 Formanek 713.
 Forster 566.
 Forsyth 36.
 Fortey, E. C., s. Young, S.
 Fortsch, s. Pearce.
 Franck 705
 — s. a. Cario.
 Franke, s. Dolezalek.
 Frankel, s. Bredig.
 Frankenheim 257, 274,
 275.
 Franklin, E. C. 385.
 Frazer 176, 351.
 Fredenhagen 446.
 Frenzel 670.
 Fresenius 297.
 Fresnel 731.
 Freund, J. 203.
 Freundlich 207, 237, 270,
 277, 299, 610, 614,
 677, 744, 761, 762.
 Frick-Lehmann 209, 218.
 Friderich 279.
 Friedlaender, T. 271.
 Friedrich 141.
 Friedrichs 248.
 Frowen, F. 244, 515, 595.
 Fuchs, G. 324, 351, 386,
 498.
 Fuchtbauer u. Hofmann
 699, 708.
 Fueß, R. 222, 710, 742,
 745.
 Fuhrmann 609.
 Funk, s. Mylius.

G.
 Gaede 218, 219, 220, 291,
 371.
 Gahl 284, 285, 302.
 — s. a. Biltz.
 — s. a. Dolezalek.
 Galecki, A., s. Bruner,
 S. L.
 Gallenkamp 278, 726.
 Gans, R. 134.
 Garten, S. 428.
 Gattermann 255.
 Gaus 762.
 — s. a. Abegg.
 Gauß 677, 747, 749.
 Gaviola u. Pringsheim
 761.
 Gawalowski 73.
 Gay-Lussac 165, 166, 237,
 244, 320.
 Gazarian, Ter 236.
 Geer 113, 136.
 Geffcken 197, 228, 287,
 289.
 Gehlhoß 154, 292, 295.
 Geigel, H., s. Halban, H. v.
 Geiger, H. 643, 657.
 — u. Makower, W. 643.
 Geisler 706.
 Gestel, s. Elster.
 Gelbke 718.
 Gerke 476.
 Gerlach 683, 705, 731,
 732.
 — u. Koch 690.
 Gernhardt 351, 386.
 Getman 311, 598.
 Geuler, s. Arndt.
 Gibbs 774.
 Gibson 172, 270, 711, 712,
 723, 724.
 Giesen, J. 86.
 Gifford, s. Drucker.
 Gildemeister 415.
 Gillett 141.
 Göckel 323.
 Godlewski, T. 670.
 Goldberg, E. 13, 53, 58,
 677, 696, 698, 699,
 707, 718, 724.
 Goldmann 739.
 Goldschmidt 235, 609.
 — s. a. Haber.
 — H. 300.
 — V. 209.
 Gomez 335.
 — s. a. Drucker.
 Goens, E. 593.
 Goodwin 271, 351, 428,
 475, 484, 493.
 — u. Kalmus 511.
 — u. Mailey 511.
 — u. Wentworth 472.
 Goerz, C. P. 70, 682, 696,
 751, 756, 763.
 Götze, A. 188, 220.
 — R. 197, 324, 326, 427,
 563, 694, 710.
 — s. a. Kohler, F.
 Graffunder, W. 554.
 Graham 315.
 Gramont 705.
 Granger u. Nelson 479.
 Grant 86.
 Gray 86.
 — R. Wh. 213, 294, 295,
 424.
 Graz 213.
 Grebenschtschikow 259.
 Griffith 360, 377, 385, 397.
 Grumme, Natalis & Co.
 52.
 Grix 122.
 Gröber, H. 384.
 Groh, I., u. Hevesy, G. v.
 668, 669.
 Groschuff, E. 304, 314,
 598.
 — s. a. Mylius.
 Groß, O. 736.
 — R. 622, 626.
 Großmann u. Wreschner
 695, 758.
 Groth 72.
 Grunbaum, s. Martens.
 Grüneisen, E. 270, 593.
 Grunmach 278.
 Größ, H. 598, 738.
 Grutzmacher 97, 327.
 Gubser, F., s. Werner, A.
 Gudden 739.
 — u. Pohl 739.
 Guglielmo, G. 86.
 Guichard 299.
 Guillaume, C. 72, 90, 103.
 Gumlich 122.

- Gundelach 153.
 Gunther u. Tegetmeyer 445, 644, 710.
 — R., s. Wöhler, L.
 Günther-Schulze 412, 450
 Guntz 136, 139.
 Guertler 614.
 Gutkowsky 164.
 Guye, Ph. A. 207, 213, 276, 279, 293, 294, 296, 324.
 Guzman 439.
 Gyemant, s. Michaelis.
 Gyr 597.
- H.**
- Haagn 500.
 — s. a. Nernst
 Haan, Biersen de 36.
 de Haas 323.
 Haber 141, 159, 179, 241, 468, 495, 497, 610, 613, 774.
 — u. Goldschmidt 481
 — u. Löwe 753
 — u. Richardt 613
 — u. Ruß 479, 496.
 Hack 25
 Hadding, A. 635.
 de Haën 457, 659.
 Hagen, Gottfr. 402.
 Hagen-Poiseuille 267, 268.
 Hahn, O. 140, 182, 446, 613, 670.
 — s. a. Bredig.
 — u. Meitner 661, 665.
 v. Halban, H. 107, 300, 597, 606.
 — u. Ebert, L. 479, 611, 708, 710, 715, 718, 724, 728.
 — u. Geigel, H. 595, 710.
 — u. Hecht, W. 612.
 — u. Kirsch, A. 597.
 — Mackart, A., u. Ott, W. 595.
 — u. Siedentopf 708, 710, 711, 724.
 Hale 181, 294.
 Hall 337, 340.
 — u. Adams 506, 547.
 —, Harkins u. Roberts 590.
 Halle, B. 682.
 Hallwachs 423.
 Halske, s. Siemens.
 Ham, Faber u. Bittner 709.
 Hamann 71.
 v. Hammel 289.
 Hammer, E. 50, 51, 71.
 Hanff 214, 220.
 Haensch, s. Schmidt.
 Hantzsch 313, 333, 533.
 — u. Sebaldt 612.
 — u. Vagt 612.
 Harcourt, W., u. Esson, V. 597.
 Harkins 337, 340.
 — s. a. Hall.
 Harries 188, 255.
 Hart, s. Pearce.
 Hartley 324, 705, 706
 — u. Baly 719, 720, 722.
 — s. a. Bates, H. H.
 — Campbell u. Poole 533.
 Hartmann 97.
 — u. Braun 68, 417, 422, 439, 444, 448, 450, 549, 589.
 — u. Grunzweig 137.
 Hase, R. 713.
 Hatfield 568.
 Hattidge, H., u. Rough-ton, C. 595.
 Haupt 322
 Hauser 271, 708.
 Hausrath 337, 338, 340, 413, 414, 415, 420, 590.
 — u. Krüger 465, 506.
 Haußer, K. W., Jäger, R., u. Vahle, W. 550.
 Hautet, s. Ducleaux
 Haywood, J. K. 597
 Hecht, W., s. Halban, H. v.
 Heele, H. 726, 751, 756
 Heerwagen 154, 411, 439, 567.
 Heimbrod 280.
 Hemrod 564.
 — s. a. Richards.
 Hein 206, 261.
 Heinrich 128
 Heiz- und Widerstandsgesellschaft (Menden) 442, 444.
 Helff 333.
 Hellige, F. u. Co. 726.
 Helm, G. 33, 774.
 Helmert, F. R. 29
 Helmholtz, H. v. 490, 491, 577, 729, 774.
 Hempel 138, 140, 228, 248.
 Henderson 488, 489
 Henglein, F. A., s. War-tenberg.
 Henle 255.
 Hennig u. Hense 724.
 Henning, F. 87, 88, 103, 106, 134, 140, 141, 362, 380, 385, 579, 584
 Henri 690, 693, 697, 700, 720, 721, 722, 723, 724, 752.
 — s. a. Castille, A.
 Henrich, F. 643.
 Henry, A. 177, 182.
 Hense, s. Hennig.
 Henselin 51.
 Heraeus, W. C. 136, 138, 188, 407, 446, 583, 584, 587, 686, 687, 688, 736, 737
 Hering, E. 176.
 Hermann 697.
 Herroun 569.
 Herszfeld, s. Lachs, H.
 Hertz, P. 525.
 Hertzprung 733.
 Herweg, J. 404, 554.
 Herz 612.
 Heß 260.

- Heuse 165, 172, 176, 180,
182, 220, 299, 323, 380.
Hevesy, G. v. 280, 668,
669, 670.
— s. a. Christiansen, J. A.
— s. Groh, J.
— u. Paneth, F. 643, 663,
669, 670.
— u. Róna, E. 669, 670.
— u. Wolff 587.
— u. Zechmeister, L. 669.
Heyde, G. 54
Heydweiller 271.
— s. a. Kohlrausch.
Hickley 292
Hildburgh, s. Morgan.
Hildebrand, J. 611.
— u. Danner, P. S. 597
— s. a. Nernst.
Hulger, A. 694, 697, 710,
721, 722, 751, 752
— s. a. Krüß.
v. Hippel 412
Hirniak, J. 609.
Hirsch 36.
v. Hirsch 236.
Hittorf 570, 571, 572, 576,
577.
Hnatek 713.
Hochberg 271.
Hochheim 424.
Höchster Farbwerke 694.
Hofer, s. Muthmann.
van 't Hoff 235, 261, 263,
264, 311, 382, 492,
521, 609, 613, 764,
765, 766, 771, 773,
774
— u. Cohen 609, 610,
614.
Hoffmann 776.
Hoffmann, W. 93, 104
— u. Rothe 614.
— u. Schulze 588.
Hofmann 237, 320, 611.
— s. a. Füchtbauer.
— s. a. Liliensfeld.
Hofsäß 182.
Holborn 87, 140, 256, 362,
380, 555.
— s. a. Kohlrausch.
— u. Kurlbaum 712.
—, Scheel u. Henning 579,
584, 588.
Holland 114, 136.
Hollmann, R. 598.
Holmes, s. Smith.
Holtsmark 136.
Hopfgartner 572.
Horn, Th. 128, 422.
Horovitz, K., u. Paneth
670
Houben 375, 391
Hubl 694.
Huckel 525.
Hudson 305, 611.
Hufner, G. 280.
Hugershoff, F. 326, 390,
427, 687, 736.
Hulett 187, 231, 266, 305,
539.
— s. a. Bovard
— u. Buckner 564.
— Seibert u. Taylor 776.
Hull, A. W. 617, 636
Hunter 609, 613
Husen 390.
Huth 546.
Hüttner 142.
Hutton, R. 136, 137, 138,
141.
Huygens 178, 182
Hyman 721, 722.

I.
Ihmori 86, 299.
Ilberg 505.
Industriella 135.
Innes, Rose 254.

J.
Jackenkroll, A. 646.
Jackson 102, 103
Jacob, G. 130.
Jacobs 270.
Jaffé, G. 598
Jäger 97, 172, 362, 378,
392, 454, 458, 465,
471, 501.
— F. M. 141, 277, 337,
515, 540
— R., s. Haußer.
— W. 354, 365, 412, 413,
429, 433, 579.
— u. Kapma 540.
— u. Lindeck 443, 454.
— u. v. Steinwehr 443,
564.
Jahn 384, 484, 571, 611.
— H. 337, 338, 340.
— St. 122.
Jahnke, E. 37.
Jakowkin 198, 309, 313,
314.
Jänecke, E. 311.
Jaquerod 133, 167, 213,
227.
Jaquet, J. 451.
Jellett 611, 756
Jellinek 609.
Jiméno 95, 133, 163, 178,
179, 299.
— s. a. Drucker.
Job 423
Johannsen, A., s. Paneth,
F.
Johnsen, A., u. Toeplitz,
O. 638.
Johnson 145, 175, 297,
298, 488.
Johnston 241, 245.
Joly 380, 398
Jones, H. O., u. Richard-
son, A. W. 597.
— L. A. 32, 611
— M., s. Orton, K. J. P.
de Jong 270.
Jordan 163.
Jordis 403.
Jonssen 235.
Jost 141.
Jouard 145
Judd 132.
Julius, W. H. 414, 419.

- Jungius, C. L. 609.
 — s. a. Bruyn, L. de.
 Junkers 303.
 Just 182, 289.
 Jüttner 351.
- K.**
- Kadelbach u. Randhagen 422, 589.
 Kahlbaum 209, 226, 243, 246, 247, 456, 532
 Kahle 564.
 Kahlenberg, L. 383, 384, 598.
 Kähler u. Martini 73.
 Kahn 70.
 Kalmus, s. Goodwin
 Kamerlingh Onnes 171, 237, 585.
 Kangro 95, 133, 163, 178, 179, 299.
 — s. a. Drucker
 Kapma, s. Jaeger.
 Kappler, s. Weigert.
 Karaoglanoff 496, 570.
 Kasansky, s. Drucker.
 Kassel 271.
 Katayama 175.
 — s. a. Bodenstein.
 Kauffler 609.
 Kaufmann 219.
 Kauko 182.
 Kautsky, s. Zocher.
 Kayser, H. 59, 702, 762.
 Kayserling 743.
 Keinath 579, 587, 588, 590.
 Keiser u. Schmidt 589.
 Kekulé 214.
 Kellermann, s. Weigert.
 Kelley 102, 159
 Kendall 534.
 Kerschbaum 179, 680.
 Keyes 223.
 King 123, 136.
 King, H., s. Orton, K.
 J. P.
- Kirchhoff 172, 431.
 Kirsch 107
 Kistiakowsky 568, 569, 600.
 Klason, P. 203
 — u. Norlin, E. 597.
 Klauer, H. 547.
 Klein, D. 597, 598
 Kleinig u. Blasberg 156.
 Kleimann 728.
 Knauf, Gebr. 50
 Knecht 342.
 Knobel 471.
 Knoblauch 380.
 Knopp, O. 140, 591.
 Knudsen, Corn. 71, 166, 181, 252.
 Knuipffer 492.
 Koch 169, 376.
 — Huxhold u. Hanne-
 mann 49.
 Koch, P. P. 711, 715.
 — s. a. Gerlach
 Kochan 739.
 de Kock 336.
 Köhler 706
 — A. 739
 — F. 326, 427, 563, 737.
 — u. Götze, R. 450.
 Kohlmann 75.
 Kohlrausch, F. 25, 39, 72, 80, 82, 84, 103, 164, 172, 204, 207, 209, 276, 368, 381, 406, 432, 433, 460, 501, 502, 506, 507, 509, 511, 512, 514, 515, 516, 517, 521, 524, 525, 526, 534, 577, 643, 677, 683, 706, 710, 712, 745, 752.
 — u. Dolezalek 539
 — u. Heydweiller 532
 — u. Holborn 501.
 — u. Maltby 524.
 — u. Rose 539.
 Kohn 319.
 Koelichen, K. 595, 612.
- Kolthoff, J. M. 540, 596.
 Konen 690, 762.
 König 713, 729.
 — A. 37.
 — W. 697.
 Königsberger 726.
 Kopp 229, 235.
 Koerber 540
 Koref, F. 364, 371, 373, 598.
 Korner, A. 251
 Kornfeld 732.
 Kothner 728.
 Krafft 220, 255
 Kranendieck 118, 140.
 Kraus, C. A. 155, 385, 515.
 — u. Bray 525.
 — u. Dexter 533.
 — u. Parker 509, 524, 533.
 Krause, s. Matthews.
 Krauskopf 351.
 Krauß, F. 52.
 Kreider 569
 Kremann, R. 576, 614.
 v. Kries 729.
 Kršnjavi 572
 — s. a. Drucker.
 Krüger, Fr. 404
 — s. a. Hausrath
 Kruß, A. 714, 725, 726, 729.
 — u. Hilger 704.
 Kruyt 614.
 Kuch u. Retschinski 688.
 Kuhara 256.
 Kuhl 609
 Kuhlmann 73, 75.
 Kuhn, A. 505
 Kühn 103.
 Kummell 413.
 Kummerer 739.
 Kundt 178.
 Kuenen 231, 296, 303
 Kuriloff 311
 Kurlbaum 161, 207, 732
 — s. a. Lummer
 Kurnakow 257

- Kurtz u. Schwartzkopff 140.
 Kurz, s. Barkhausen.
 Kurze 125.
 Kurzman 271.
 Küster 49, 244, 286, 306, 611, 613.
 — u. Thiel 484, 611.
- L.**
- van Laar 312.
 Lachs, H. 670.
 — u. Herszfeld, H. 670.
 Ladenburg, E. 175, 733.
 — R. 270.
 Lafay 172.
 Lamb u. Larson 489.
 Lambert 159, 714
 — u. Beer 725.
 La Mer u. Rideal 479
 Lammert, s. Morgan.
 Lamplough, F. E. 597.
 Landesen 227, 235.
 Landolt, H. 75, 102, 255, 299, 600, 695, 754, 756, 758.
 — u. Börnstein 731, 747
 Landsberger 348, 349.
 Langbein 390.
 Lange, s. Wüst
 Langmuir, J. 178, 220, 613.
 Lannoy 235.
 Larson, s. Lamb
 Lasareff 738
 Laski 723, 724.
 Laspeyres 297.
 Lauch 159, 418.
 Laue 616, 617.
 Laurent 756
 Lawson, R. W. 670.
 Lebedew 591.
 Le Blanc 142, 280, 281, 495, 496, 540, 750, 765, 768, 769, 770, 771, 772
 — u. Andrich 734
 — s. a. Andrich.
- Le Chatelier 235.
 — s. a. Burgess.
 Lecher 378, 561, 562.
 Leclanché 403, 431, 463.
 Leduc 276.
 Leeds u. Northrup 422.
 Lehfeldt 417, 568.
 Lehmann 72, 175, 697, 743, 762.
 Lehner 156.
 Leimbach 203, 732.
 Leiser 745.
 Leitz, E. 70, 742, 745.
 Lambert 203.
 Lemcke, s. Pissarjewsky.
 Lenard 156.
 Lenz 51.
 Lepinay, J. Macé de 66.
 v. Lerch 661.
 Lermontoff 142.
 Le Rossignol 217, 241.
 Lespieau 333
 Levi 337.
 Lewis 292, 484, 611.
 —, Brighton u. Sebastian 476.
 — s. a. Richards.
 — u. Rupert 476.
 — u. Sargent 482.
 — u. Storch 476
 — s. a. Taylor.
 — G. N. 577.
 — W. K. 567
 Ley 612, 704.
 — s. a. Mecke.
 — u. Volbert 700, 722.
 Leybold, E. 188, 220, 503, 692.
 Liebenthal 683, 706, 761.
 Liebig 247, 273, 283, 759.
 Liebisch 72
 Liesche 347
 Lifschitz 721, 722.
 Liebenfeld u. Hofmann 445.
 Linck 206.
 Lindeck 172, 443, 471.
 — s. a. Jaeger
- Linebarger 245
 Linhart 476, 484
 Lippich 750, 758
 Lippmann 424, 428.
 Lob, W. 498.
 — u. Nernst 572.
 Loebe 256.
 Lockemann 334.
 Lockyer 705.
 Lodge 577.
 Loga-Calculator 51.
 Lohnstein 276, 278, 323.
 Lomaranta 492.
 Lohwerk 135
 Lomholt, S, s. Christian-
 sen, J. A.
 Loomis 337, 338.
 Lorenser, E., s. Ludwig,
 P.
 Lorenz 445.
 — u. Klauer 548.
 — R. 271, 472, 511, 540,
 547.
 Losanitsch 223.
 Lotka, A. 609
 Lovelace 176, 351.
 Loven 488.
 Löwe 705, 751, 754.
 — s. a. Haber
 Löwenstein 141, 318
 Lowry 689.
 Luckey 775.
 Ludelking 51.
 Lüdemann 71.
 Ludlam, s. Preuner.
 Ludwig, P. 405.
 — u. Lorenser, E. 652.
 Luggin 497.
 Luginin 384.
 Lummer 138, 161, 207,
 761.
 Lummer-Brodhun 707,
 726.
 — u. Kurlbaum 508.
 Lundén 539.
 Lunge 228.
 Lüpke-Cramer 697.
 Lury, Ralph de 219 609.

Luscher, Fr. 402.
 Lussana 171, 235, 260.
 Lütge 217.
 Luther, R. 126, 128, 131,
 197, 426, 470, 475,
 484, 487, 490, 492,
 493, 570, 698, 717,
 718, 748, 774
 — u. Brislee 470.
 — u. Forbes 737.
 — u. Mc Dougall 609.
 — u. Pokorny 475
 — u. Schilow 609.
 — u. Weigert 685, 737,
 739.
 Lux 213, 270, 316.

M.

Mac Bain 570, 614.
 Mac Daniel, s. Rosa.
 Mac Ewen 314.
 Mac Gregor 521.
 Mach 761.
 Mac Kelvy 155.
 Mackert, A., s. Halban,
 H. v.
 Mac Lauchlan 284.
 Magie 377.
 Magnanini 445.
 Magnus, A. 511, 548, 570.
 Mahler 390, 391, 766.
 Mahike 94.
 Mai 293.
 Maier 166.
 Mailey 271.
 — s. a. Goodwin.
 Makower 657.
 — s. a. Geiger, H.
 Maltby, s. Kohlrausch.
 Mälzl 333.
 Mance 499, 541.
 Manchot 776.
 Manley 686.
 Marc, R. 281, 610, 614
 — u. Wenk 610.
 Marchis 91.
 Marek 184.
 Marie 136.

Marignac 207, 209, 361,
 373.
 Mariotte 216.
 Mark 166, 176.
 Marquis 136.
 Marsden u. Richardson
 651.
 Marshall 385
 Martens, F. F. 57, 420,
 677, 708, 728.
 — u. Grünbaum 716.
 Marx, E. 643.
 Masson, J. 595.
 — Orme 577, 595.
 Mather, s. Ayrton.
 Mathias, E. 267
 Matthews 776.
 —, Krause u. Bohnson
 776.
 Matthies, M., s. Paneth, F.
 Maxted, s. Fischer, F.
 Maxwell 561, 774.
 May 721.
 — s. a. Scheibe.
 Mayer, J. E. 50, 51, 142
 Mayrhofer 758.
 Mc Dougall, s. Luther.
 Mc Innes u. Beattie 471.
 — u. Smith 577.
 Mc Intosh 271.
 Mc Leod 178, 179.
 Mc Millan, A., s. Patter-
 son, T. S.
 Mecke u. Ley 722, 723,
 724.
 Mecklenburg u. Valen-
 tiner 762.
 Mees, s. Sheppard.
 de Meester 311.
 Mehmke 52.
 Meinecke, F. Th. K. 595.
 Meißner 97, 140, 175.
 Meitner, s. Hahn.
 Melloni 591.
 Mellor, J. W. 25, 36, 71,
 295, 609.
 Melmer 364.
 Mendeleew 234.

Mendelejeff 164.
 Mensching 318.
 Menzies 94, 105, 250, 350,
 351, 352.
 Merck 392.
 Merrett, Nichols u. Child
 763.
 Merriam 498
 Merwin 209
 Meyer 139, 471.
 — G. 494.
 — Loth. 121, 235, 236.
 — R. 346.
 — St. 228, 654.
 — u. Schweidler, E. v.
 643
 — V. 108, 316, 317, 318,
 333.
 Meyers 155
 Meyer-Wildermann 737.
 Michaelis, L. 33, 478, 483,
 596.
 — u. Gyemant 728.
 Mie, G. 206.
 Mieli 609
 Miethe 160, 697
 Milbauer 145.
 Miller 609
 — W. Lash 37.
 Minding 36.
 Mittasch, A. 597
 Mittelstadt 505.
 Mobius 419, 681.
 Mohr, F. 204, 205
 — u. Loers 139.
 Moissan 136.
 Moitessier 216.
 Moles, E. 207, 213, 289,
 301, 334, 335.
 Moll 732
 Möller, H. G. 86, 541
 Mond 397
 Moore 473.
 — s. a. Sidgwick.
 Morey 775
 Morgan 277, 337.
 — u. Hildburgh 515.
 — u. Lammert 509

Morin, H. de 71.
 Morley 213, 226, 292, 298.
 Morse, H. N. 114, 136,
 188, 313, 324, 612.
 Mortimer, s. Pearce.
 Moser 295.
 Moesveld 135, 311.
 Motylewski 279
 Mullaly, J. M., s. Bates,
 H. H.
 Muller, 102, 141.
 — s. a. Abegg.
 — u. Rohmann 524.
 — s. a. White
 — C. 289.
 — E. 130, 473, 494.
 — W. J. 595.
 Muller-Erzbach 246, 297.
 Muller-Pouillet 187, 209,
 701.
 Mumm 475.
 Musceleanu 385.
 Mussell, A. G. 595.
 Muthmann 209.
 — u. Hofer 613.
 Mylius 142, 299.
 — u. Funk 456.
 — u. Groschuff 532.

N.

Nachet et fils 742.
 Nacken, R. 621.
 Nadir 589.
 Nagornow 385.
 Neesen, F. 398
 Negbaur 488.
 Negelein, s. Warburg, O.
 Nelson, s. Granger.
 Nernst, W. 33, 71, 86,
 133, 138, 141, 280,
 313, 318, 324, 336,
 337, 347, 348, 373,
 378, 380, 445, 474,
 475, 484, 487, 488,
 491, 503, 514, 535,
 541, 560, 561, 575,
 577, 584, 609, 610,
 613, 735, 764, 765,

766, 767, 768, 769,
 770, 771, 772, 773,
 774
 Nernst, W. u. Dolezalek
 424.
 — u. Haagen 500.
 — u. Hildebrand 717.
 — s. a. Loeb.
 — u. Sand 611.
 — u. Schönflies 37.
 — u. v. Wartenberg 613
 Nestler, A. 49, 50.
 Netter, Wolf 651.
 Neubeck 236
 Neuhausen 471
 Neumann, B. 611.
 — E. 18, 470.
 Neuscheler 415
 Newbery 515.
 Newth 296.
 Nichols, s. Merrett.
 Nicol 756.
 Niese 291.
 Niggl, P. 630.
 Noddack, s. Eggert.
 Nordmeyer, P. 398.
 Nordström 572
 Norlin, E. 203.
 — s. a. Klason, P.
 Normann 182.
 Nörring, O., s. Paneth, F.
 Northrup, s. Leeds.
 Noyes 240, 280, 306, 312,
 351, 611.
 — u. Blanchard 576.
 — u. Coolidge 509, 515,
 521, 540.
 — u. Cottle 609.
 — u. Ellis 484.
 — u. Falk 570.
 — u. Sammet 572
 — u. Whitney 610.
 Nusselt 113, 364.

O.

Oakes, s. Beans.
 Oberhoffer 138, 373, 378,
 397.

Obermüller 182, 299.
 Ocagne, M. d' 52
 Oddo 333.
 Ogg 491, 611.
 Oeholm 280
 Oldenberg 695.
 Orlich 429, 446
 Orndorff 351.
 Oersted 238.
 Orton, K. J. P., Edwards,
 M. G., u. King, H.
 598.
 — u. Jones, M. 598.
 Osaka 311.
 Oesterheld 141.
 Ostwald, W. 201, 210, 211,
 305, 362, 428, 459,
 527, 601, 605, 609,
 613, 614, 729, 730,
 762, 763, 764, 765,
 766, 767, 768, 769,
 770, 771, 772, 773.
 — Wo. 270, 277, 324, 741.
 — u. Wilsmore 484
 Ott, K. v. 52
 — W, s. Halban, H. v.
 Oettel 567
 Owen 337.

P.

Padoa 390.
 Paine, s. Wetham.
 Pakalnect 264, 265, 266.
 Palacios 323.
 Palmaer, W. 187, 605.
 Palmer s. de Forest.
 Palomaa 110.
 Pamfil 219.
 Paneth, F. 652, 666.
 — s. a. Hevesy, G. v.
 — s. a. Horovitz, K.
 — u. Johannsen, A. 604,
 609.
 — — u. Matthies, M.
 668.
 — u. Nörring, O. 668.
 — u. Thmann, W. 669.
 — u. Vorwerk, W. 669.

Pannell 176.
 Parker 145, 515.
 — s. a. Kraus.
 — s. a. Washburn
 Parr 390.
 Parsons 729.
 Paschen 732.
 Patterson, T. S. 141.
 — u. Mc Millan, A. 595.
 Paul, Th 248, 249, 308,
 533, 538, 605.
 Pauli, W. E. 219, 227, 284.
 Pearce u. Fortsch 484
 — u. Hart 471.
 — u. Mortimer 471.
 Pedersen, K. 182, 213,
 228, 278.
 — s. a. Bronsted, J. N.
 Pekar 278, 279.
 Perkin 757.
 Perkin, F. M., u. Pratt, L.
 597.
 Perman 213.
 Pernet 90.
 Perrin, J. 75
 Perrot 276.
 Perry, J. 33.
 Petaval 141.
 Peters, Julius 390.
 Petit Bois, G. 36
 Petterssen, H. 661
 Pettersson 86.
 Pfandler 374, 377
 Pfeffer 599
 Pfeffer 220.
 Pfeiderer 515.
 Pfund 588, 591.
 Pier 174, 380.
 Pintsch, J. 138, 140.
 Pintza 227.
 Pirani, M. v. 32, 139, 179,
 299, 378.
 Pissarjewski u. Lemcke
 611.
 Pitschel 776.
 Planck 487, 488, 617,
 774.
 Plato 257.

Plaut 125, 225
 Plechatý 135.
 Pleijel 488
 Pleißner 503.
 Plotnikow, J. 133, 708,
 733, 736, 737, 738.
 Poggendorff 461, 500,
 583.
 Pohl 140.
 — s. a. Bodenstein.
 — s. a. Gudden
 Pokorný 484.
 — s. a. Luther
 Polack, s. Allmand
 Polanyi, M. 631, 640.
 Pollitzer 373.
 Pomplum 112.
 Ponsot 338.
 Poole, s. Hartley.
 Porter 318.
 Poynting 757
 Pratt, L., s. Perkin, F. M.
 Pregl 347.
 Preßler, O. 324, 326, 710.
 Preuner 175.
 — u. Ludlam 496.
 Pring 138.
 Pringsheim 136, 138, 216,
 702.
 — s. a. Carelli
 — s. a. Gaviola.
 Proell, R. 51.
 Proß, O. 37.
 Prometheus 138.
 Prytz 71, 166, 169, 222,
 339.
 Pulfrich 745, 749, 750
 Pummerer, R., u. Eckert,
 F. 595.
 Purkinje 729.
 Puschin 259.

Q.

Quartaroli 293.
 Quenstedt 623.
 Quincke 408, 418.
 — u. Köster 49.

R.

Raabe 128.
 Ramsay 86, 112, 226, 235,
 243, 249, 275, 278,
 321, 322, 385, 397.
 Ramsbottom, s. Chapman.
 Randall 225.
 Randhagen, s. Kadelbach.
 Raoult 133, 244, 324,
 337.
 Raps 465.
 Rassow 175.
 Rast 330, 331, 350
 Rau, s. Berl
 Rauch, A. s. Zintl, E.
 Raus 439
 Rayleigh, Lord 213, 237,
 278.
 Rayman u. Šulc 609
 v. Rechenberg 248, 252,
 255.
 Reddelien 718, 720.
 v. Reden 219.
 Reed 685.
 — s. a. Schlesinger
 Regnault 171.
 Reicher 606.
 Reichert, C. 742.
 Reiger 270
 Reimann 205.
 Reimerdes 200, 218
 Reinhold, s. Riesenfeld.
 Reiß, R. 51.
 Rentter 255.
 Renaud-Tachet 50
 Resch, L. 50
 Retgers 208, 209, 210.
 Retschinski, s. Kűch.
 Rex 289.
 Reynold 138.
 Rhem 125.
 Richards 95, 107, 166,
 175, 176, 207, 238,
 239, 260, 300, 310,
 311, 334, 339, 363,
 464, 483, 728
 — u. Archibald 610.
 — u. Behr 471.

- Richards, Collins u. Heim-
rod 564, 566.
— u. Davis 776.
— u. Denham 473.
— u. Forbes 471, 474.
— u. Lewis 470, 471, 492.
— u. Richter 588.
— u. Stähler 728.
— Th. W 25, 84, 102,
103, 136, 371.
—, Carver, W. C., u.
Schumb, W. C. 598.
— u. Shipley, J. W 598.
Richardson, A. W., s. Jones,
H. O.
— s. Marsden.
Richardt, s. Haber.
Richarz, F. 16.
Richter 372.
— s. a. Richards.
— C. 93.
— E. 326.
— F., s. Fajans, K.
— O. 397
Rideal, s. La Mer.
Ridyard 155, 159.
Riedel 203.
Rieger 572.
Riegger 181.
Ries 614
Riesenfeld, E. H 86, 182,
210, 567.
— u. Reinhold 577.
Riethof, s. Drucker.
Rimbach 94.
Rinne, F. 72, 620, 742,
743, 761.
Ritter 175.
Ritz 697.
Ritzel 240, 290.
Rivett, A. C. D., u. Sidg-
wick, N. V. 595.
Roberts 334.
— -Austen 281.
— s. a. Hall.
Robertson 339.
Rodebush 590.
Roebuck 609.
Rogel, F 44.
Rohmann, s. Müller
Rohn 179, 188.
v. Rohr 49
Roloß 108, 313, 336, 339,
347, 386.
Róna, E., s. Hevesy, G. v.
Rontgen 172, 238, 273,
274.
Rood 445.
Roozeboom 261, 614.
Rosa, Vinal u. Mac Da-
niel 564
Rosanoff, M. A. 303, 348
— u. Easley, G. W 598
Roscoe, s. Bunsen.
Rose, s. Kohlrausch.
Rosebrugh, T R 37.
Rosenberg, H. 550, 710
Rosenbusch 742.
— -Wulffing 678
Roesler 362.
Roßberg, A. 50.
Rossiger, s. Valentiner
Rotawerke 218.
Roth, W. A. 108, 209, 299,
337, 338, 356, 375,
390, 391, 392, 397,
749, 751.
— -Scheel 94, 229, 335,
345, 521, 522, 526,
570, 588.
Rothe 104, 133, 136.
— s. a. Hoffmann.
Rother 159.
Rothmund, V. 260, 304,
308, 312, 313, 336, 597.
— u. Burgstaller, H. 597.
— u. Drucker 612.
Rotinjanz 385.
Roughton, C., s. Hattidge,
H
Rowe, A W. 610
Rowland 59.
Rubens 589, 591.
— s. a. Du Bois
Ruder 141.
Rudolph 521.
Rudorff 339
Ruff 141, 142, 179, 324
Ruhstrat, Gebr. 138, 446.
van Runsum 591
Rumeln 364, 371, 377,
393
Rumford 364, 376
Runge, C. 37, 638.
Rupert, s. Lewis
Ruepprecht 75.
Ruß, s. Haber.
Russell, A. S 295, 643.
— u. Chadwick, J 662.
Rutherford, E. 631, 643

S.
Sabatier 296.
Sabiely, H. 52.
Sacerdote 276.
Sachs 271.
Sackur, O 446, 494, 774.
Saeger, W. 456.
Sahnen 235.
Sakurai 348.
Sale 155.
Salge 330.
Salm 611.
Salvioni, E. 86.
Sarneshma, J 598.
Sammet 492, 611.
— s. a. Noyes.
Samsonow 739
Sand, H. J S. 154, 155,
496, 611.
— u. Breest 612
— s. a. Nernst.
Sanden, H. v. 37, 52
Sandonnini 540
Sargent, s. Lewis.
Sartorius 73, 75, 414.
Sauer 482, 483, 487.
Saunders 614
Scandola 333.
Schäfer 591, 704, 721, 722.
Schäffer 242.
— u. Budenberg 238.
Schalek 270.
Schalkwijk 323.

- Schall 319.
 Schaller 509.
 Schams u. Störs 708.
 Schantz 249.
 Schauer 762.
 Schaum 32, 706, 730, 738.
 Scheel, C. 53, 54, 59, 87,
 97, 108, 162, 165, 172,
 176, 180, 182, 209,
 220, 234, 235, 244,
 298, 299, 323, 362,
 380
 Scheffer, W. 697
 Scheibe 697, 721, 722.
 — May u. Fischer 720.
 Schell 730.
 Schellbach 195, 198.
 Scheminzky 504, 506.
 Schenck 275, 278.
 Scherer 50
 Scherrer, s. Debye
 Scheuer 213, 335
 Schiebold 631, 632, 641.
 Schiff, R. 235, 274, 275,
 373, 383.
 Schuller, L. 268.
 Schilling, Fr. 52.
 Schilow, s. Luther.
 Schimpff 373.
 Schlamp 377.
 Schleicher 32.
 — u. Schüll 496, 654, 702.
 Schlesinger u. Reed 509.
 Schloesser 202
 Schluter 94.
 Schmandt 281.
 Schmeel 280
 Schmidt, G. 97, 598.
 — u. Haensch 646, 698,
 708, 710, 712, 713,
 716, 717, 726, 728,
 729, 745, 756, 757,
 762, 763.
 — s. a. Keiser.
 Schneider 238, 273, 274.
 Schneu 141.
 Schniewindt 139, 375,
 442, 444.
 Schnöckel 71
 Schofield 371.
 Scholes, s. Foote.
 Scholl 160, 739.
 Schoeller, A. 128, 728.
 — s. a. Weigert
 Schonflies, A. 33, 71
 Schoning, R. 135.
 Schoppe 122.
 Schott u. Gen. 93, 568,
 600, 688, 694, 725.
 Schottky 245, 360, 380,
 398.
 Schreiber, P. 52.
 Schreiner, E. 136, 330,
 479, 483.
 v. Schroeder 91, 306
 v. Schrott 614.
 Schübel 372
 Schuchardt u. Schutte
 680.
 Schuhmeister 280.
 Schüll 32
 — s. a. Schleicher.
 Schuller, A. 396.
 Schulz-Gleichen 754
 Schulze, s. Hoffmann.
 Schumb, W. C., s. Ri-
 chards, F. W.
 Schuster, s. Edler.
 Schut, W. 237, 238, 241,
 242, 257, 259, 261
 — s. a. Cohen.
 Schütte, s. Schuchardt
 v. Schwarz 128.
 Schwarzschild 700, 739
 Schweidler, E. von, s.
 Meyer, St.
 Scott 207.
 Sebaldt, s. Hantzsch.
 Sebastian, s. Lewis.
 Seelis 16.
 Seemann 631.
 Seibert 742.
 — s. a. Hulett.
 Seibt 546.
 Seidel u. Naumann 52.
 Sell 59.
 Selle 381.
 Senter 133, 167, 610.
 Seyewetz 697.
 Sharp, C. H. 66.
 Shaw, Ph. 67.
 Sheppard u. Mees 698.
 Sherrill 313, 611.
 — s. a. Abegg.
 Shields 275, 278, 397.
 Shipley, J. W., s. Ri-
 chards, T. W.
 Sidgwick, N. V. 334.
 — u. Moore 611.
 — s. a. Rivett, A. C. D.
 Siebert 103, 356.
 — u. Kuhn 326, 327.
 Siedentopf 256, 261, 745.
 — s. a. Halban.
 Siedler 209
 Siegel 380.
 Siemens, Gebr. 138, 405,
 445.
 — u. Halske 181, 220, 417,
 422, 429, 504, 542,
 549, 550, 587, 589,
 712.
 Sieverts 142, 286, 349.
 Silbermann 398
 Sill 242, 611.
 Sinding-Larsen 279.
 Skaupy u. Ewest 445.
 Skurrow 289, 612.
 Skrabal 609.
 Skraup 612.
 Slade 141.
 Sligh 124
 Smale 128, 357
 Smith 94, 172, 250, 612,
 614.
 — u. Holmes 614.
 — s. a. Mc Innes.
 — W. A. 605.
 Smits, A. 112, 176, 177,
 182, 344, 346, 351
 Smolczyk, s. Auerbach.
 Smoluchowski 113.
 Soddy, F. 223, 643.
 Söderborg 693

Sommer u. Runge 54.
 Sommerfeldt 209
 Sørensen 479, 480, 485.
 Spencer 776.
 Speransky 163, 244, 286.
 Speyers 254.
 Spindler u. Hoyer 70, 404
 Spohr, J. 605.
 Sprengel 201, 204, 220
 Spring 614.
 Ssoblewa, V 257.
 v. Stackelberg 375
 Staehler 241, 742.
 — s. a. Richards.
 Stammer 726.
 Stansfield 216.
 Stapelfeld 677, 744, 761
 Starck, G 175.
 — u. Bodenstein, M. 613.
 Stark 718.
 Stas 81, 207, 284, 292,
 297, 298, 299, 311.
 Staude, s. Weigert.
 Steeg u. Reuter 742.
 Steele 86, 219, 271, 321,
 322, 576, 577.
 — s. a. Denison.
 Stefan 279, 280, 609, 610.
 Steinhauser, A. 29, 37.
 Steinmetz 235, 287.
 Steinwehr, H. v. 97, 172,
 305, 354, 365, 377,
 388, 390, 392, 457,
 564.
 — s. a. Jaeger.
 Stern, E., s. Bredig, G.
 — G. 108, 137, 257, 337.
 — Hans v. 71
 Stevenson 112.
 Stillman 167.
 Stuntzing 220.
 Stobbe 738.
 Stock, A. 105, 106, 133,
 172, 219, 222, 225,
 226, 610, 775.
 — u. Bodenstein 610.
 Stohmann 391.
 Stokes 762.

Storch 521.
 — s. a. Lewis
 Stors, s. Schams.
 Strouhal 59.
 — u. Barus 437, 439.
 Stuckert 241, 242.
 Stückrath 175.
 Stull 238, 239
 Süffert 730
 Šulc, s. Rayman.
 Suyver, J. F. 595.
 Svedberg 280.
 Świątosławski 377.
 Swift and Son 742.
 Szegvary 744.
 Szymanski 414.
 Szyszkowski 231.

T.

Tacopaian 213.
 Tafel 498, 568
 Tamaru 103
 Tammann, G. 175, 235,
 243, 257, 259, 272,
 382, 614
 Tammar 731.
 Tarle, s. Drucker
 Taylor 155, 172, 213, 503.
 — u. Acree 504, 506, 509.
 — s. a. Hulett.
 — u. Lewis 732.
 Tegetmeier, s. Gunther.
 Teichner 261, 262, 264.
 Tesla 562.
 Thatcher 498.
 Thibaut 459
 Thiel, A. 105, 106, 108,
 596, 611
 —, Daßler, A., u. Wulf-
 ken, F. 611.
 — s. a. Kuster.
 Thiele 224, 256.
 — s. a. Fischer, F.
 Thiesen 59, 165, 171, 184,
 235, 244, 515.
 Thimann, W., s. Paneth.
 Thole, F. 595.
 Thomas 113, 182.

Thomsen, J 360, 361,
 388.
 Thorvaldson 103
 Thovert 280.
 Tichy 49
 Tiede 138, 139, 141, 142.
 Tigerstedt 698
 Timmermans, J. 598.
 Fischer, Max 326.
 Titoff, A. 597.
 Tokarski 281.
 Tolloczko 280, 281, 324.
 — s. a. Bruner, L
 Topler, A. 176, 182, 218,
 220, 659.
 Toeplitz, O., s. Johnsen,
 A.
 Tower 489.
 Tramm 737.
 Traube, J. 277.
 Trautz 763.
 Travers, M. W 133, 167,
 226, 228, 231, 614,
 660.
 — u. Estreicher 213, 294,
 295, 296.
 Trevor, J. E. 605, 612.
 Trouton 253
 Trumphy 136.
 Tschelinzew, W. 595
 Tuband 540.
 Tubandt, C. 578, 595.
 Turner 207.
 Twaddell 200.
 Tyndall 761.
 Tyrer, D. 223, 347, 597,
 598.

U.

Ubbelohde 182.
 Uhler, G., u. Wood 718.
 Ulrich, s. Walden.
 Ullmann 299, 322.
 Umbreit u. Matthes 403.

V.

Vagt 313
 — s. a. Hantzsch.

- Vahle, W, s. Haußer, K
 W.
 Valenta 697.
 Valentiner 188, 732.
 — s. a. Mecklenburg
 — u. Rossiger 763.
 Valetton 281.
 Varta 402.
 Veibel 479
 Ventzke 759
 Verdet 755
 Verkade 362, 363, 392.
 Verschaffelt 270, 323
 Vinal 403.
 — s. a. Bates.
 — s. a. Rosa.
 de Visser 107, 258, 260,
 397.
 Vogel v. Falkenstein, K.
 613.
 Voit 444.
 Volbert u. Ley 722.
 Volhard 596.
 Volkmann 414.
 — P. 272.
 — W. 420.
 Volmer 220, 316.
 Vorwerk, W., s. Paneth.
 Vranek 738.

 W.
 Wachenheim 181.
 Wade, J. 254.
 — u. Finnemore, H. 597,
 598
 Wadsworth 417.
 Wagner, C. L. 189, 281.
 Wahl, W. 243, 261, 693.
 Waehler 157.
 Walden, P. 335, 522, 525,
 540, 597, 598
 — u. Centnerszwer 524.
 — u. Ulich 515, 533.
 —, — u. Werner, O. 555
 Walker, J. 339, 351, 539,
 609
 Wallasch 391.
 Walter 156, 534, 730
 Walton, J. H. 132, 612.
 Wamsley 364.
 Wanner 717.
 Waentig, P. 137, 336.
 — s. a. Beckmann.
 Warburg, E. 86, 178, 271,
 689, 691, 732, 734,
 735, 736, 737.
 — O., u. Negelein 732,
 734.
 Warder 606
 Warren 297.
 v. Wartenberg 138, 141,
 390
 — u. Henglein, F. A. 613.
 — s. a. Nernst.
 Wartha, V. 396.
 Washburn 270, 503, 509,
 515, 524, 536, 572,
 776.
 — s. a. Acree.
 — u. Bates 564, 569.
 — u. Bell 504.
 — u. Parker 506.
 — u. Weiland 509, 533.
 Wawilow 733.
 Weber, R. H. 410, 577.
 — -Fechner 707.
 — -Riemann, H. 36.
 Wegscheider 609.
 Wehnelt 142, 385, 412.
 Weigert, F. 66, 138, 670,
 698, 714, 718, 721,
 736, 737, 738, 744,
 748, 761, 762.
 — u. Kappeler 761.
 — u. Kellermann 737.
 — s. a. Luther.
 — u. Schoeller 734
 — u. Staude 682, 696,
 758.
 Weiland 515.
 — s. a. Washburn
 Weinhold 330, 336, 342,
 364.
 Wernschenk 72.
 Weiß 141, 612, 698.
 Weißbach 302, 303, 347,
 390.
 — s. a. Drucker
 Weitbrecht 25, 52.
 Weihs, R. Cl. 95, 102, 107,
 260.
 Wenk, s. Marc.
 Wentworth, s. Goodwin.
 Werner, A., u. Gubser, F.
 595.
 — O., s. Walden, P.
 Wertenstein 178.
 Westhaver 159, 161, 444,
 478, 496, 508.
 Weston Co. 404, 422, 425,
 458.
 Westphal 204, 732.
 Wetham u. Paine 535
 Wetzel 214.
 Weule 684.
 Weyl 391.
 Whatmough 277.
 Wheatstone 430, 431, 443,
 502, 506, 580.
 Wheeler, J. 593.
 White, W. P. 140, 256,
 354, 362, 363, 364,
 371, 405, 411, 413,
 414, 590.
 —, Dickinson u. Muller
 588
 Whitney 280.
 — s. a. Noyes.
 Wichmann, Gebr. 30, 32,
 49, 50, 51, 53, 71, 496,
 654.
 Wickseil-Gyllenberg 231.
 Wiebe 90, 93, 101, 175.
 Wiedbrauck 200
 Wien 256.
 Wiener, O. 730.
 Wiese 326.
 Wigand, A. 382, 583, 614.
 Wilberforce 268.
 Wild 756
 Wildermann 97, 337, 338,
 610, 739.
 Wildermuth 711.

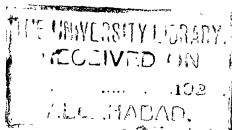
Wilke 504.
Will 284, 351.
Willard 300.
Willers, A. 37.
Williams 159, 270, 415.
Wilsmore, s. Ostwald.
— u. Danneel 472.
Wilson 644.
Windisch 319.
Winkel, R. 742, 756.
Winkelblech 539, 611.
Winkelmann 90, 280.
Winkler 228, 294, 323.
— L. 167, 289, 597.
— R. W. 300.
Winne 139.
Winther 335, 690, 695,
709, 712, 721, 722,
732, 733, 734, 735,
738, 758.
Witting 44
v. Wogau 280.
Wohl 223.
Wöhler, L., u. Gunther,
R. 613.
Wolcott 515.
Wolf 141.
Wolff, O. 442.

Wolff, s. a. v. Hevesy.
Wolgast, s. Bodenstein
Wollaston 646
Wolski 277.
Wolters, J. B. 515.
Wolz, M. 745.
Wood 317, 686, 689, 695,
761, 762.
— s. a. Uhler, G.
Woodrow 181.
Wounger 244.
Woultzel 224
Woytaczek 142.
Wrede, F. 102
Wreschner, s. Großmann
Wrewsky, M. 597
Wulf 710.
Wulff 537.
Wulfing 742, 743
Wulfken, F., s. Thiel, A.
Wuppermann 280.
Wust u. Lange 776.

Y.
Young 112, 236, 243, 255,
267, 321.
— F. B. 167.

Young, St 136, 248, 249
— u. Fortey, E. C. 597

Z.
Zachariades 207.
Zahn, H. 413.
Zawidzki, J. v. 28, 252,
303, 598
Zechmeister, L., s. v. He-
vesy.
Zehnder 404, 428.
Zeiß 63, 70, 680, 684, 685,
694, 703, 704, 706,
710, 728, 742, 743,
745, 747, 748, 749,
751, 775
Zeleny, A. 132.
Zettel, Th. 136.
Zeva 135.
Zimmermann, H. 51.
— L. 51
Zincke 95.
Zintl, E., u. Rauch, A.
669.
Zocher 744, 761
— u. Kautsky 763.
Zsigmondy-Winkel 741.



Sachregister.

- A.
- Abfall, freier 653.
 Abfallskurve 654.
 Abhängigkeit, lineare 38, 39.
 — quadratische 39.
 Abkühlen, evakuieren dadurch 223.
 Abkühlungsgesetz 365.
 Ablesefernrohr 70.
 Ableseinstrumente 680.
 Ablesemikroskop 66, 646.
 Ablesescharfe, Erhöhung 165.
 Ablesung 67.
 — feine 69.
 — mit einem Fernrohr 70
 — mit Fernrohr u. Skala 419
 — mit der Lupe 68.
 — objektive 418.
 — von Quecksilberhöhen 164
 — mittels Spiegelung 166.
 — eines Thermometers 96.
 Ablesungsgenauigkeit 416.
 Ablesungsmethoden 420.
 Ablesungsverfeinerung 419.
 Abschluß, intermistischer 226
 Abschlußventil 219.
 Abschmelzstromstärke 448.
 Absorptionsdilatometer 290.
 Absorptionskoeffizient 286.
 Absorptionskuvetten 692.
 Absorptionsmaterialien 650.
 Absorptionspektrophotometrie 714.
 Absorptionsspektren 713, 714.
 Abstand der Lichtquelle 708.
 Acetylen 296.
 Acetylentetrabromid 209.
 Achromate 742.
 Additionsmaschinen 52.
 Adhäsionsfett 129.
 Adhäsionsmasse 129
 Adsorption am Filterpapier 536.
 Akkumulatoren 459.
 — transportable 402
 — Vergußmasse 156, 158.
 Aktinium B + C, C'' 685.
 Aktinometerreaktion 739.
 Albedo 724.
 Albrechtscher Rhombus 707.
 Alkaliamalgamelektroden 474.
 Alkalizellen 710.
 Alkohol, Ausdehnungskoeffizient 104
 Altern, kunstliches 91.
 Aluminiumblättchen 646.
 Aluminiumblech 125.
 — zur Umkleidung 137.
 Aluminiumfolien 650.
 Aluminiumfunken 690.
 Amalgame 470.
 — Konstitution 493.
 Amalgamieren 408
 Ammoniak 132, 294.
 Ampère 401.
 Ampèremanometer 423
 Ampèrestunde 401.
 Analyse beliebigen Lichtes 761.
 — von polarisiertem Licht 760.
 — einer Lösung 309.
 — thermische 256.
 Anemometer 182.
 Anfangsgeschwindigkeit 608, 612.
 Anfangsziffern 46.
 Angelschnur 129.
 Ängström-Einheiten 702.
 Anodenbatterie 549, 652.
 Anstrich aus Magnesia 110
 Antiphen 507.
 Apertur, numerische 741.
 Aperturblende 676.
 Apochromate 742.
 Apparat von Laurent 756
 — von Lippich 756.
 Aquariumströge 693.
 Äquivalent, elektrochemisches 401, 578.
 — photochemisches 735
 Aräometer 200.
 Arbeiten mit Quecksilber 188.
 Arbeitsstromapparate 449.
 Argon 295
 Arretierung 74.
 Asbest, Wärmeleitfähigkeit 113.
 Asphalt mit Erdwachs 156.
 Asphaltlacke 161, 162.
 α -Strahlenmessungen 649
 Asymptoten 37.
 Athan 296.
 Äthylacetat, Katalyse 601.

- Äthylacetat, Verseifung 605.
 Äthylen 296.
 Atmosphäre 162.
 Atomgewichtsuntersuchungen an Gasen 213.
 Atomprocente 776.
 Atomrefraktionen 751.
 Ätzen in Glas 57.
 Ätzgrund, flüssiger 56.
 Aufnahme-Pipette 523.
 Auftrieb der Luft 79.
 Auge, Farbentüchtigkeit desselben 729.
 Ausbeute, photochemische 735.
 Ausbreitungswiderstand 445.
 Ausdehnungskalometer 398.
 Ausdehnungskoeffizient, absolute Bestimmung 235.
 — für Glas 170.
 — des Maßstabes 170.
 — für Messing 170.
 — des Quecksilbers 170, 186.
 — für Stahl 170.
 Ausfluß, Zeit des freiwilligen 190.
 Ausflußmethode 315.
 Ausfluß-Pipette 523.
 Ausfrieren fester Lösungen 336.
 Auskochen 301.
 Ausmessung sehr kleiner Räume 184.
 Ausschlagwinkel 420.
 Außenelektroden 706.
 Austrittspupille 674.
 Autokollimationsfernrohr 682.
 Automobikühlwasserpumpen 126.
 Automobilscheinwerferlampen 684.
 Azimutblende 744.
 Azimutwinkel der Polarisationsebene 760.
 B.
 Babinetkompensator 745.
 Bäder aus Blei 124.
 — aus geschmolzenem Kali-Natronsalpeter 124.
 — Temperaturschwankungen 113.
 Ballastwiderstände 446.
 Balyrohr 704, 719.
 Bänder, gestreckte 122.
 Bariumplatinocyanur 703.
 Barometer 169.
 Barometerstand, Änderungen 346.
 — reduzierter 170.
 Baryumquecksilberjodid 209.
 Basizität von Säuren 536.
 Bauersches Luftventil 133.
 Baumwolle, Leitfähigkeit 113.
 Beckmannscher Siedepapparat 341, 776.
 Beckmannsches Thermometer 326.
 Becquerel-Effekt 739.
 Beleuchtungs-Hilfsrichtungen 673.
 Beleuchtungslampen 684.
 Beleuchtungsvorrichtung nach Martens 716.
 Belichtung 736.
 Berekkompensator 745.
 Bernstein 162.
 Berthelotsche Bombe 391.
 Beschränkung des Gesichtsfeldes 68.
 Bestrahlungsgefäße 736.
 Beugungsflecken 618.
 — Intensitätsverteilung 621.
 Beugungsstrahl, Intensität 626.
 Beweglichkeiten, absolute 578.
 Bezugselektroden 481, 483.
 Bezugsspektrum 703.
 Binantelektrometer 424.
 Blasebalg 143.
 Blattelektrometer 643, 644.
 Blattgold, echtes 646, 650.
 — unechtes 645, 650.
 Blattsilber 651.
 Blau-Uvioletglas 696.
 Blechstärken 66, 67.
 Blei, Bäder 124.
 Bleiakkumulatoren 402.
 Bleiborat 158.
 Bleidraht 584.
 Bleivoltmeter 566.
 Bleiwasserstoff, Nachweis 668.
 Blende 676.
 Blockkondensator 547, 549.
 Blondlot-Erreger 562.
 Bodenkörper 305.
 Bogenspektren 705.
 Boltwoodsche Konstante 652.
 Bombe 238.
 — Berthelotsche 391.
 — kalorimetrische 390.
 Boylesches Gesetz 171.
 Braggische Versuchsanordnung 628.
 Braunsteinelemente 403.
 Brechungskoeffizient von Wasser 747.
 Brenner, Zurückschlagen desselben 117.
 Brillenglaskondensor 740.
 British - Association - Platinskala 87.
 Brücke, Wheatstonesche 430.
 β -Strahlenmessungen 649.
 Bunsensches Spektroskop 701.
 — Ventil 603.

- Bunsen-Roscoesches Gesetz 700
 Büretten 193.
 — für schnellen u. lang-
 samen Ausfluß 197.
 — enge 197.
 — fehlerfreie 61.
 — Fleischersche 197.
 — aus Kapillarrohr 197.
 — Prüfung auf Genauig-
 keit 193
- C.**
- Cadmiumlampe 689.
 Cadmiumnormalelement
 454.
 Capomesser 218.
 Cellonpapier 391.
 Chamotte 139.
 Champagnerflaschen,
 komprimierte Luft
 darin 215.
 Charakteristik 543.
 Chatterton-Compound-
 masse 156.
 Chemilumineszenz 763.
 Chinhydronelektrode 479.
 Chinsulfatgelatine 703.
 Chlor 295.
 Chloroform 120.
 Chlorsilber, geschmolze-
 nes 158.
 — Elektroden 484.
 Chlorwasserstoff 295.
 Chromnickel 141, 447.
 — Draht 139
 Chromvanadinstahl 240.
 Clark - Normalelement
 458.
 Coolidgeöhre 616, 636.
 Coulomb 563.
 Cupron-Elemente 403.
- D.**
- Dampfbäder 101.
 Dampfdichte 211.
 — scheinbare Erhöhung
 321.
 Dampfdichte, Verdrän-
 gungsverfahren 316.
 Dampfdichtebestimmung,
 Verfahren von Dumas
 319.
 — Verfahren von Gay-
 Lussac u. Hofmann
 320.
 Dampfdruck 243.
 — von festen Stoffen 244.
 — Messung von kleinen
 181.
 — des Quecksilbers 321.
 — des Wassers 229.
 Dampfdruckerniedrigung
 291, 350.
 — relative 352.
 Dampfdruckkurve 106.
 Dampfdruckmessung, sta-
 tische Methode 244
 Dampfdruckthermometer
 88, 105.
 Dämpfe, Zusammen-
 drückbarkeit 237.
 Dampfgemenge, Analyse
 302.
 Dampflocke als Siede-
 erleichterter 251.
 Dampfkalorimeter 308.
 Dampfmantel 110, 372.
 Dampfregulatoren 118,
 119
 Dampfstrommethode 348.
 Darmsaiten 129.
 — Schlösser 130.
 Dauerflamme 117.
 Debye-Scherrer-Photo-
 gramme 635.
 Definition des Objekts 2
 Densograph 698.
 Dephlegmatoren 248.
 Desensibilisator 697.
 Destillierblase, Dichtun-
 gen 193.
 Detailkurve 699, 795.
 Detailplatte 698
 Dewarsche Gefäße 125,
 132, 137
 Dewarsche Gefäße, Iso-
 lationsfähigkeit 125
 Diaphot 696.
 Diatomitstein 125, 137.
 Dichroismus 761.
 Dichte 199.
 — der Gase 210.
 — othobare 236.
 — luftfreien Wassers 184.
 Dichtebestimmung mit
 der Pipette 203.
 Dicke von Folien 651
 Dielektrizitätskonstante
 557.
 Differentialgleichungen
 36
 Differentialkalorimeter
 398.
 Differentialsommer 503
 Differentialtensimeter 244
 Differenzmethoden 40.
 Differenzrefraktometer
 753.
 Diffusion 279.
 — in starren Systemen
 614.
 Diffusionspotentiale 489.
 Dilatographen, selbstregi-
 strierende 235.
 Dilatometer 229, 230.
 — Ausdehnungskoeffi-
 zienten 232.
 — Empfindlichkeit 232.
 — Temperaturkorrektur
 232
 Dispersionskurven 752.
 Dispersionsnetz 702.
 Dispersitätsgrad, Berech-
 nung 640.
 Dissoziationsgrad 521.
 Dissoziationskonstante
 521.
 Docht 689.
 Doppelausschläge 75, 77.
 Doppelbrechung 744.
 — elektrische 745.
 Doppelwägung 75, 78.
 Draht, Kalibrierung 436.

Drahtasbestgewebe 138.
 Drahtspiralen 130.
 Drahtstärken 66, 67.
 Drehkondensatoren 545,
 555, 559.
 Drehspektrogramme 632.
 Drehvariometer 546.
 Drehvermögen, molares
 755.
 Dreiecksordinate 32
 Dreiweghähne 225, 594.
 Druck, Erhaltung kon-
 stanten am Regulator
 118.
 — kritischer 264.
 — Messung starkeren
 170.
 — osmotischer 324.
 Druckbombe 239, 775.
 — Abschluß 240.
 Druckeinfluß auf den
 Schmelzpunkt 257.
 Druckluft 214.
 Druckmessungen 162,
 252.
 Druckregulator 112.
 Druckregulierung 216.
 Druckschlauch 215.
 Druckschlüssel 412.
 Druckwage, Stückrath-
 sche 175.
 Dunkeladaptation 673
 Duplikatskalen 58.
 Durchätzen mittels Fluß-
 säure 145.
 Durchmesser eines Zylind-
 ers 66.
 Durchsaugen von kohlen-
 säurefreier Luft 534.
 Dynamik, chemische 591.

E.

Ebullioskopie mit kleinen
 Mengen 347.
 Edison-Akkumulatoren
 403.
 Effektempfindlichkeit 416.

Eichung mittels bekann-
 ter Kompressibilitäten
 175
 — von Widerstands-
 thermometern 584.
 Eigenabsorption des Lo-
 sungsmittels 720.
 Eigenperiode des Schwin-
 gungskreises 546.
 Eindruckshehligkeit 712
 Einheiten, elektrische 399.
 — willkürliche 61.
 Einschlußthermometer 80.
 Einstecklampen 737.
 Einsteinsches Gesetz 735
 Einstellgenauigkeit, pho-
 tometrische 717
 Eintauchlampen 737.
 Eintauchrefraktometer
 751.
 Eintrittsluke 674.
 Eintrittspupille 674.
 Einzelmessungen, Häu-
 fung 12.
 — Schärfe 12
 — Unterschiedsschwelle
 12.
 Einzelmittel, Vereinigung
 mehrerer 23.
 Einzelresultate, Strei-
 chung 7.
 Eis 107.
 Eisenbogenlampe 689.
 Eisengefäße, emailierte
 124.
 Eisenvoltameter 570.
 Eisenwiderstände 452.
 Eiskalorimeter 393.
 Eismühle 107.
 Eispunkt 92
 — Bestimmung 100.
 Eispunktsdepression 92.
 Elektrizitätsmenge (Cou-
 lomb) 563.
 Elektroden, eingebrannte
 478
 — aus oxydablen Metal-
 len 473.

Elektroden, Platinieren
 derselben 508.
 — stromliefernder Vor-
 gang 492.
 — unangreifbare 475
 Elektrodenstoffe 478.
 Elektrolyse, Widerstands-
 andernungen 499.
 Elektrolyte, Erwärmung
 durch den Strom 514.
 — Leitfähigkeit 771.
 — — fester 540.
 — mit Röhrenverstärker,
 Widerstandsmessung
 547.
 — Überführungsarbeit
 490
 Elektromagneten, Ver-
 wendung 122.
 Elektronenrelais 541
 Elektronenrohren 412.
 — Verwendung für phy-
 sikalisch-chemische
 Messungen 541.
 Element, innerer Wider-
 stand 499.
 — Widerstand des offe-
 nen 500
 Emailglas 153.
 Eman 660.
 Emanationselektrometer
 651.
 Emanationsmessungen
 651.
 Emissionskennlinie 543.
 Emissionsstrom 542.
 Empfänger 547.
 Empfindlichkeit der Meß-
 methode 9.
 Empfindlichkeitsschwelle
 13.
 Endreaktion 595.
 Energie, freie, einer Reak-
 tion 491.
 — kalorischer Wert 731.
 Energiebestimmungen,
 indirekte 732.
 Energiemaße 773.

Energiemessungen 731.
 Energieschätzungen 733.
 Energieverbrauch eines
 Ofens 141.
 Enten 309.
 Erhitzung durch Katho-
 denstrahlen 141.
 Erscheinungen, photogal-
 vanische 739.
 Essigkalorimeter 107.
 Evakuieren durch Abküh-
 len 223.
 Explosionspipette 393.
 Extinktion 714
 Extinktionskonstante, Ge-
 nauigkeit derselben 721.
 Extinktionskurve 714.
 Extinktionsspektrum 714.

F.

Faden, herausragender 90,
 94.
 Fadenelektrometer 644.
 Fadenkreuz 67, 677.
 Fadenthermometer 94, 95.
 Fahrradpumpen 215.
 Faradayeffekte 755.
 Farben, Arten 730
 Farbenkompensator 751.
 Farbenmessungen 729.
 Farbentüchtigkeit des
 Auges 729.
 Farbenumstimmungen
 729.
 Farbenwirkung techni-
 scher Farbstoffe 729.
 Farbgelaser 694.
 Farbkurve, typische 715.
 Farbstoffe für Filter-
 zwecke 694.
 — technische, Farben-
 wirkung 729.
 Federmanometer 173, 174.
 — registrierende 174
 Fehler 0 13.
 — durchschnittlicher 9.
 — konstanter 16.
 — mittlerer 9, 10.

Fehler, systematischer 2,
 15, 22, 20.
 — einer Volumbestim-
 mung 184, 234.
 — wahrscheinlicher 10, 38.
 — zufälliger 8, 21, 26
 Feinkalorimetrie 728.
 Fernrohr 673.
 — Ablesung damit 70.
 — Strahlengang 674.
 Festigkeit 240.
 Feuchtigkeit, relative 286
 Feuermelder, selbsttatiger
 122.
 Fußnersche Widerstände
 507.
 Filter, neutralgraues 709.
 Filtergefäße 691.
 Filtrierpapier, Adsorption
 536.
 Filz, Wärmeleitfähigkeit
 113.
 Fischleim 157, 693.
 Flächenbolometer 732
 Flächenmessungen 70
 Flammenbogenlampen
 684.
 Flammenspektren 705.
 Flaschen nach Soxhlet
 603.
 Flaschenfunken 705.
 Flaschenpyknometer 200.
 Fleischersche Bürette 197.
 Fluoreszenz 761.
 Fluoreszenzhelligkeiten
 712
 Fluorometer 732.
 Fluorometrie 712.
 Flüssigkeiten, absolute
 Bestimmung von Aus-
 dehnungskoeffizienten
 235
 — in Flüssigkeiten 305.
 — in Gasen 282
 — gasfreie 300
 — hochsiedende 111.
 — Molarmolum beim
 Siedepunkt 235.

Flüssigkeiten, undurch-
 sichtige 195.
 — Warmausdehnung
 derselben 229.
 Flüssigkeitsbad 124.
 Flüssigkeitsinterferometer
 753.
 Flüssigkeitsregulatoren
 119.
 Flüssigkeitsspannung,
 Eliminierung 489.
 Flüssigkeitsstrom von
 konstanter Tempera-
 tur 131.
 Flüssigkeitsthermometer
 104
 Flüssigkeitswiderstände
 560.
 Flußsaure zum Durch-
 ätzen 145.
 Folien 650.
 — dicke 651.
 Formel von Mendeleew
 234.
 Frequenzen 702.
 Fresnelsche Reflexions-
 formel 731.
 Friktionskoppelung 129.
 Funken, elektrische 689.
 Funkenentladungsstrecke
 166.
 Funkenlinien 705.
 Funktion φ 26.
 — trigonometrische 47.
 Funktionentafeln 37.

G.

Gaedesche Pumpe 219
 Galvanometer 413.
 — Ablesen 416.
 — ballistische 415.
 Galvanometerspiegel ver-
 silbern 422.
 Gang, toter 54, 90, 95.
 Ganghöhe 60.
 Gas, Gesamtdruck des
 feuchten 228.
 — sammeln 222.

- Gasbaroskop 213.
 Gasburetten 197, 228.
 Gasdichte 774.
 — Bestimmung 212.
 Gase, Atomgewichtsuntersuchungen 213.
 — Begriff der Dichte 210.
 — Kompressibilität 237.
 — komprimierte 217.
 — photochemische Reaktionen darin 737.
 — reine 291.
 — spezifische Wärme 380.
 Gasdruckregulator von Elster 217.
 Gasentbindungsgeschwindigkeiten 182.
 Gasentladungsrohre 181.
 Gasentwickler 296.
 Gasflammen, Sicherung 122.
 Gashaut von Glas 299.
 Gasheizung 116.
 — mechanische Regelung 115.
 Gasinterferometer 753, 776.
 Gaskondensation auf Versuchsobjekten 209.
 Gaskonstante 774.
 Gasmassen, Trocknen 297.
 Gasmeßröhren 322.
 Gasofen für hohe Temperaturen 136.
 Gasolin 143.
 Gasreaktionen 593.
 Gasregulatoren 117.
 Gasströme von geringem Druck 217.
 — Geschwindigkeit 218.
 Gasthermometer 88, 104.
 Gasuhr 218.
 Gasvolumen, Messung unbekannter 227.
 — reduziertes 228.
 Gaswaage von Lux 213.
 Gaswägung, indirekte 227.
 Gaußsches Okular 677, 747.
 Gay-Lussacsche Schraube 166.
 Gebläseflamme, rußende 144.
 Gebrauchsempfindlichkeit 416.
 Gefäße zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs 598.
 Gefäßmaterialien 141.
 Gefäßöfen 137.
 Gefrierapparate für genaue Messungen 338.
 Gefrierpunkt 255.
 — konzentrierter Lösungen 336.
 Gefrierpunktsbestimmungen mit Lösungsmittelgemengen 336.
 Gefrierpunktserniedrigung 324, 611.
 — genaue Messung 340.
 Gegenreaktion 608.
 Geislersche Rohren 706.
 Gelatine, gefärbte 694.
 Gelatine kitt 156.
 Gelbfilter 696.
 Gemenge, konstant siedende 248.
 Gemische, Partialdrucke 303.
 — Verdampfungswärme 386.
 Genauigkeit, photometrische 715.
 Gerade 33.
 Geräte zur Volumbestimmung 189.
 Geschwindigkeit chemischer Vorgänge 591.
 — von Gasströmen 218.
 Gesetz von Hagen-Poiseuille 267.
 — Kirchhoffsches 431.
 Gesichtsfeld, Beschränkung desselben 68.
 Gesichtsfeldblende 674.
 Gewicht, absolutes 78.
 — spezifisches 183, 199.
 Gewichte 81.
 Gewichtsprozent 776.
 Gewichtssatz 81.
 — Korrektortabelle eines solchen 82.
 Gewichtsstücke, Unterscheidung 85.
 Gewichtsverlust in der Luft 85.
 — Korrektur 80, 81.
 Gewichtsvoltmeter 564.
 Gipskitt 156.
 Gitterkennlinie 543.
 Gitterpotential 543.
 Gitterspektren 701.
 Glanzmetalle 739.
 Glanzplatinflüssigkeit 444.
 Glas, Ausdehnung 93.
 — Ausdehnungskoeffizient 170.
 — Bearbeitung schwer schmelzbaren 143.
 — Kompressibilität 239.
 — Polieren 152.
 — Schleifen 152.
 — Versilberung 159.
 — Volumnachwirkungen 234.
 — Volumzustand 92, 97.
 — Zusammenkitten 158.
 — Zustandsänderung 90.
 Glasblasen u. technische Hilfsarbeiten 142.
 Glasdicken 66.
 Glaser kitt 157.
 Glasfedermanometer 175.
 Glasgefäße, Wägung 203.
 Glasgespinst, Wärmeleitfähigkeit 113.
 Glasgewebe 308.
 Glashähne 223.
 — Dichtigkeit 224.
 — Ersatz 225.
 Glasieren 141.

Glaskalorimeter 355.
 Glaskapillaren 217.
 Glasmesser 144.
 Glasmittelverbindungen 155.
 Glasplattensatz 761.
 Glasröhrenschneiden 144.
 Glassorten, widerstandsfähige 600.
 Glaswürfelsatz 206.
 Glaubersalzthermostat 107.
 Gleichgewichte, heterogene 614.
 — homogene 610
 — bei höheren Temperaturen 613.
 — in kondensierten Systemen 613.
 — laufende 655.
 — zusammengesetzte 613
 Gleichgewichtskonstante 491
 Gleichrichter 412
 Gleichrichterrohren 541
 Glimmer 651.
 Glimmlichtrohren 412.
 Glühdraht 542.
 Glühlampen 446.
 — -Einschmelzdraht 154
 Glycerin 163.
 Goldbergkeile 695.
 Goniometer 617.
 Grammophonwerk 127.
 Granate, Mahlersche 391
 Graphitwiderstände 444.
 Graukeil 699, 708, 718.
 Greifzirkel 64.
 Grenze, wandernde 577.
 Grenzstromdichte 496.
 Grenzwerte 37.
 Größen, elektrische 399.
 γ -Strahlenmessungen 650.
 Gummipuffer 414.
 Guntz-Mischung 139.

H.

Haardrähte 68, 448.
 Hahn, vakuumdichter, von Thiele u. Eckardt 224
 — versenkter 246.
 Hahne aus zwei Glassorten 225.
 — aus Quarz 225.
 — Schmiermittel dafür 223
 — für Über- u. Unterdruck 225.
 Hahn und Kücken, bewegliche Verbindung 224.
 Härdingersche Lupe 761.
 Halbelektrodenspannung 485.
 Halbelemente 471.
 Halbschatteneinrichtung 755.
 Halbschattenkompensatoren 745.
 Halbschattenwinkel 756.
 Halbwertszeit 653.
 Handgeblase 150.
 Handlupe 165.
 Hangerahmen 269.
 Hartglas 141.
 Hartglasthermometer 91.
 Hartley-Baly-Methode 718.
 Hartlot 452.
 Harzkitte 156.
 Hauptnormalthermometer 97.
 Hauptreaktion 608
 Hauptschlußmotoren 775.
 Hauptthermometer 95.
 Hefnerkerze 683, 731.
 Heißluftmotoren 128.
 Heizanordnung, elektrische 776.
 Heizdraht 134.
 Heizmikroskop 743.
 Heizplatten 136.
 Heizstrom, Regulierung 136.
 Heizung, elektrische 134.

Heizwiderstand 138
 Helium 134.
 Helligkeitsdetail 699.
 Hempelsche Stopfen 142.
 Hilfsthermostaten 131.
 Hintergrund, schwarzweißer 167.
 Hitzdrahtinstrumente 423.
 Hochfrequenzmaschine 504.
 Hohlspiegel 418.
 Homal 743.
 Homogenitätsprobe 621.
 Huygens-Manometer 178, 182
 Hydrolyse 538.

I.

Ica-Diaphot 708.
 Impfstift 329
 Indikatoren, radioaktive 666.
 Indizesbestimmungen im Lauephotogramm 622
 Induktionsapparat 502.
 Infektion, radioaktive 648
 Instrumente nach Carpenter 422
 — optische 670.
 — registrierende 429.
 — zusammengesetzte 776
 Integrale, bestimmte 36.
 Integraltafeln 36.
 Intensitätsmarken 699.
 Intensitätsverteilung der Beugungsflecken 621.
 Interferometer 752.
 Interpolation 41.
 — graphische 27.
 — — Ausführung 29.
 Invar 63, 121.
 Inversion des Rohrzuckers 603.
 Ionenaustausch 669.
 Ionenkonzentration, Bestimmung durch Löslichkeitsverminderung 312.

- Ionisationskammer 628.
 Ionisationsmethode 643.
 Iridium 138.
 Iridiumlösung 161.
 Isolation 424.
 Isolationsdicke 447.
 Isolationsfähigkeit von Dewargefäßen 125.
 Isotherme, kritische 263.
- J.**
- Jakowkinsche Pipette 198.
 Japanlack 161.
 Jaquetsche Präzisionssekundenuhr 451.
 Jodvoltmeter 569.
 Josephpapier 748.
 Juliusche Suspension 414
 — — Ersatz 414
- K.**
- Kabellitze 404.
 Kabelschuhe 404.
 Kaliberkorrektur 232.
 Kalibrierung eines Drahtes 436.
 — von Gasmeßröhren 322.
 — enger Kapillaren 231.
 — eines Widerstandsatzes 441.
 Kalibrierpipette 194.
 Kali-Natronsalpeter, Bader 124.
 Kaliumchlorid, Überführung 574.
 Kaliumphotozellen 412.
 Kaliumquecksilberjodid 209.
 Kaliumzelle 295, 449.
 Kalkapatprismen 680.
 Kalomelnormalelektrode 481.
 Kalorie 361.
 Kalorifere 373.
 Kalorimeter 353, 354.
 — aus Glas 355.
 — von Junkers 393.
 Kalorimeter, aus Silber 355.
 — mit Reaktionskammer 387.
 — Wärmekapazität 357.
 Kalorimetrie 766.
 Kaltwasserregulator 132.
 Kaltwasserstrom 132.
 Kapazitäten, Messung 551.
 Kapillardepression des Quecksilbers 164.
 Kapillarelektrometer 413, 424.
 Kapillaren erweitern 150.
 — Kalibrieren enger 231.
 Kapillargleichgewichte 614.
 Kapillarrohr, barometerlanges 168.
 — aus schwarzem Glase 760.
 Karborundum 55, 137.
 Kassaöl 156.
 Katalyse von Methyl-oder Äthylacetat 601.
 Kathetometer 63, 65, 680.
 Kathodenstrahlen, Erhitzung durch solche 141.
 Kationüberführungszahlen 578.
 Kautschuk, schwefelfreier 168.
 Kautschuklösung 583.
 Kautschukringe, geschlossene 130.
 Kautschukschläuche 227.
 Kautschukschnur 129.
 Kegelventil nach Le Rosignol 217.
 Keilkonstante 708.
 Keilnut 240.
 Keilphotometrie 717.
 Kerr-Effekt 745.
 Kette mit Überführung 577.
 — ohne Überführung 577.
 Kienöl 162.
 Kieselgur 137.
 — Wärmeleitfähigkeit 113.
 Kilogramm 86.
 Kinoprojektionslampe 684.
 Kirchhoffsches Gesetz 431.
 Kitten 156.
 — mit geschmolzenem Chlorsilber 158.
 Klebwachs 158.
 Klemmenspannung 500.
 Klemmschrauben 404.
 Klingelschnur 404.
 Knallgas, elektrolytisch entwickeltes 213.
 Knallgasgewichtsvoltameter 567.
 Knickpunkt 495.
 Kohle, Wärmeleitfähigkeit 113.
 Kohlebanden 705.
 Kohlefadenglühlampen 135.
 Kohlenbogen 684.
 Kohlendioxyd 294.
 — festes 132.
 Kohlenfadenglühlampe 683.
 Kohlenoxyd 294.
 Kohlerohre 138.
 Kokonfäden 415.
 Kolbenmanometer 174.
 Kollimatorablesung 419.
 Kolophonium und Bienenwachs 156.
 Kolorimeter von Autenrieth u. Königsberger 726.
 — von Dubosq 726.
 — nach dem Entauchprinzip 726.
 — von Gallenkamp 726.
 — von Stammer 726.
 — Rohre 725.
 Kolorimetrie 725, 728.

Komparatoren 680.
 Kompensationsapparate 465
 Kompensationsmethode 597.
 Kompensationsthermometer 93.
 Kompensationsverfahren 461.
 Kompensator 580.
 Kompressibilität von flüssigen und festen Stoffen 238
 — von Gasen 237.
 Kompressionswärme 238.
 Kondensatoren, elektrolytische 504
 — feste 545.
 — Schaltung 557.
 — variabler Kapazität 558.
 Kondensor 676.
 Konstantan 442, 447.
 Konstanten, unbekannte, Bestimmung auf graphischem Wege 32
 — unbekannte, Bestimmung durch Rechnung 37, 38
 Konvergenztemperatur 337.
 Konzentrationen, Bestimmung 492.
 Konzentrationselemente mit Diffusion 490
 Konzentrationskette ohne Diffusion 491
 Konzentrationspolarisation 496.
 Koordinatenpapier 32, 234
 Kopál 162.
 Kopfrechnen, logarithmisches 48.
 Koppelung, induktive 546
 Kork, Wärmeleitfähigkeit 113.
 Korkstopfen paraffinieren 601.

Korngröße 305.
 Körperfarben 730
 Korrekturen 39.
 — Benutzung 42.
 — endgültige 43.
 — mehrfache 42.
 — für den Gewichtsverlust in der Luft 80, 81.
 Korrekturenrechnung 42.
 Korrektortabelle eines Gewichtssatzes 82.
 Korrekturkurve 43.
 Kraft, elektromotorische 399, 454, 611, 768.
 — — Messung 459.
 Kreiskeile 696, 708.
 Kreisteilungen auf Spiegelglas 775.
 Kreuzwippe 409.
 Kristallisationsgeschwindigkeit 281.
 Krümmung 37.
 Kruppin 447.
 Kryohydrate 108.
 Kryoskopie bei hohen Temperaturen 776.
 Kryptol 140.
 Kubikwurzelgesetz 525.
 Kubikzentimeter 183.
 Kugeln blasen 144, 148.
 Kugelpanzergalvanometer 414.
 Kühler 247, 344
 Kuken aus Jenaer Glas oder Porzellan 225.
 Kupferdraht, besponnener 169
 Kupfersulfat, Überführung 575.
 Kupfervoltameter 565.
 Kurbelmeßbrücken 433.
 Kurbelschalter 411.
 Kurven, Länge derselben 63.
 Kurvenlineale 30.
 — biegsame 31.
 Kymographientrommeln 451

L.

Laboratoriumsflüssigkeitspumpen 131
 Laboratoriumstagebuch 8.
 Laboratoriumsthermometer 88, 97
 — geprüftes 98.
 Lack, japanischer 583.
 Lackieren 161.
 Ladungsanhäufungen 649.
 Lambert-Beersches Absorptionsgesetz 714.
 Lampendocht 168
 Länge gerader Linien 63.
 — von Kurven 63
 Längenmessung 63, 68.
 Längenteilmachine 54.
 Längenteilungen 53.
 Lateinenöfen 138.
 Lauephotogramm 618.
 — Indizesbestimmungen 622.
 — als Präzisionsgoniometer 624.
 Laufstößel 441
 Laurentsche Platte 757.
 Lederschnuren 129.
 Lehmannfilter 696, 762.
 Leitendmachen durch elektrische Zerstäubung 415.
 Leitfähigkeit 399.
 — äquivalente 518
 — der Elektrolyte 501, 771
 — fester Elektrolyte 540
 — Genauigkeit derselben 514.
 — von geschmolzenen Salzen 540
 — bei Mischkristallen 614
 — molare 516
 — — Grenzwert 524
 — nichtwaßriger Lösungen 540.
 — bei hohen Temperaturen u. Drucken 540

Leitfähigkeit reinsten Wassers 532.
 Leitfähigkeitsmessungen 611.
 — als analytisches Hilfsmittel 539.
 Leitungen, elektrische 404.
 Leuchtgasgebläselampe 142
 Leuchtgasunterbrecher 690
 Leyboldsche Trüge 691.
 Labelle, Toppersche 176.
 Licht, Analyse beliebigen 761.
 — — polarisierten 760.
 Lichtfilter 691, 695.
 Lichtquellen 682.
 — Abstand derselben 708.
 — mit diskontinuierlichem Spektrum 685
 — mit kontinuierlichem Grund 690.
 — streifenformige 708.
 Lichtreaktionen 737.
 — in festen Systemen 738.
 Lichtschwächungsmethoden 709.
 Lichtthermostaten 737.
 Liebig'sche Kaliapparate 283.
 Lilienfeldrohre 615.
 Linien, lange (letzte) 705.
 — Länge gerader 63.
 Linsen variabler Brennweite 775.
 Linsensammlung 679.
 Lippich'sches Halbnicol 757.
 Locher in Glas 152.
 Logarithmentafeln 48.
 Löslichkeit 281, 286.
 — bei hohem Druck 776.
 — von Gasen 287.
 — Temperaturkoeffizient 312.
 Löslichkeitsbestimmung, elektrometrische 493.

Löslichkeitsbestimmung durch Leitfähigkeitsbestimmungen 539.
 — an sehr schwer löslichen Salzen 669
 Löslichkeitsverminderung 312, 611.
 Losungen, feste, Ausfrieren 336.
 — in Flüssigkeiten 286
 — Wärmekapazität 361.
 Lösungsmittel, Eigenabsorption desselben 720.
 — hygroskopische 331.
 Lösungsmittelgemenge 347.
 Lösungsmittelpaare 314.
 Lösungstemperatur, kritische 304.
 Lösungswarme 312, 386, 776.
 — letzte 387.
 Löten 452.
 Luft, Auftrieb 79
 — flüssige 133.
 — — Verdampfungswarme 398.
 — kohlenstofffreie, Durchsaugen 534.
 — komprimierte 216.
 — Mitreißen 169.
 — Verdrängung mittels eines Dampfes 208
 Luftäquivalent 651.
 Luftbad 124, 262.
 Luftfalle 169.
 Luftlinien 705.
 Luftmanometer für höhere Drucke 171.
 Luftpumpen 218
 Luftströme 213.
 Luftthermometer 104.
 Luftventil, Bauersches 133.
 Lummer-Brodhunscher Würfel 707.
 Lupe 675.
 — Ablesungen mit ihr 68.
 Lusterfarben 158.

M.

Magnesia 137, 142
 — — Anstrich 110
 Magnesiaröhre 139
 Mahlersche Gitanate 391.
 Mälzisches Metronom 333.
 Manganborat 157.
 Manganin 442, 447.
 — — Spulen 442.
 — — Widerstände, Konstanz und Genauigkeit 443
 Mannit-Borsäurelösung 445.
 Manokryometer 258.
 Manometer 162, 168.
 — absolutes 181.
 — von Haber u. Kerschbaum 179.
 — von A. Henry 177, 182.
 — für kleine Drucke 178.
 — von McLeod 179.
 — von Smits 177, 182.
 Manometerrohre 164.
 Manostaten 216, 253
 — Anordnung nach Brönsted u. Pedersen 213.
 Marineleim 156.
 Mariottesche Flasche 110, 216.
 Maß des Druckes 162.
 Maßanalyse 595.
 — elektrometrische 494.
 Masse, Bestimmung 86
 — — mit der Wage 86.
 — spezifische 183.
 Massennorm 183
 Maßstäbe 63.
 — Ausdehnungskoeffizient 170.
 — auf Glas 681.
 Mastix 162
 Maxima 37
 McLeod-Manometer 179.
 Meckerbrenner 117.
 Megabar 162.
 Melloni-Rubenssche Säule 591.

- Membran, elastische, in
 trockenen Regulatoren
 216.
 Mengenbezeichnung von
 Radioelementen 652.
 Meniskushöhen 322
 Meniskuskorrekturen
 236, 273
 Mercurosulphat 457.
 Mesothor 658.
 Meßapparate 88.
 Meßdraht, Herstellung 433.
 — Verlängerung 435.
 Messerschalter 411.
 Messing, Ausdehnungs-
 koeffizient 170.
 Meßkolben 199.
 Meßkondensator 557.
 Meßmikroskope 680.
 Meßplan 19.
 Meßresultate, Protokollierung 8.
 Meßspule 557.
 Messung von kleinen
 Dampfdrücken 181.
 — sehr geringer Dicken
 775.
 — elektroskopische 647.
 — optische 766.
 — photochemische 734.
 — im reflektierten Licht
 724.
 — relative 22.
 — von Temperaturdifferenzen 581.
 — veränderlicher Objekte
 3.
 Messungsfehler, Einfluß
 auf das Resultat 17.
 Messungspaare, Vereinigung 26
 Meßzylinder 199.
 Metallbleche, elastische
 172.
 Metallelektroden 470.
 Metallkalorimeter 371.
 Metallkathoden, Zerstäubung 159.
 Metallkette 157, 226.
 Metallschaber 144.
 Metallüberzüge, dünne
 158.
 Meter 53.
 Methan 296.
 Methoden, chemisch-analytische 594.
 — hydrostatische 200.
 — des Schwebens 209.
 — von Strouhal u. Barus
 437.
 Methylacetat, Katalyse 601.
 Methylchlorid 132.
 Methylenjodid 209.
 Metronom 333.
 Mikrometer 57.
 — mit elektrischem Kontakt 67.
 Mikrometerschraube 67.
 Mikronephelometer 729.
 Mikrophotographie 743.
 Mikrophotometer 711.
 Mikroplanar 743.
 Mikroskop 678.
 Mikroskopie 330, 739
 Mikroskopmikrometer 70
 Mikrowage 86, 213.
 Milchglasplatten 709.
 Milchglasskalen 681.
 Millicurie 680
 Millimeterteilungen auf
 Glas 63
 Minima 37.
 Mitreißen von Luft 169.
 Mittelwert 4.
 — Berechnung 5.
 — von Einzelbeobachtungen mit verschiedenem Gewicht 6.
 — Fehler 10.
 Mittelziehen 5.
 Modellermassen 158
 Modellierwachs 60, 158.
 Mohrsche Wage 204.
 Molardispersion 751.
 Molargewichtsbestimmungen 314.
 Molargewichtsbestimmungen, Genauigkeit 335.
 — durch Gefrierpunkts-
 erniedrigung 764.
 — durch Siedepunktser-
 höhung 765.
 Molarrefraktion 751.
 Molybdän 142.
 Molybdandraht 140.
 Monochromatoren 696,
 702, 757.
 Monochrome 696.
 Motoren, elektromagnetische 128.
 — kleine 127.
 — mechanische 127.
 Mullergaze 386.
 Multiplikation, abgekürzte 45.
 Mult-Ohm 445.
 Mundharmonikazunge
 451.
 Mutterlauge 208.
 Mutterlaugeneinschlüsse
 210.
 Muttersubstanz, Anstieg
 aus einer langlebigen
 654.
 Mutterteilung 60.
 N.
 Nachlaufen 176.
 Nachwirkung, elastische
 173, 174.
 Nachwirkungserscheinungen 90.
 Nadelgalvanometer 413.
 Natriumbrenner 747.
 Natriumflamme 685.
 Natriumlinie 702.
 Natronlauge aus Amalgam 538.
 — Herstellung 537.
 Naturkautschuk in Benzol
 162.
 Nebenreaktion 698.
 Nebenschlußmotoren 775.

- Neigung zur Tropfenbildung falsch geformter Pipetten 190.
 Neigungskondensatoren 558.
 Neonlampen 412
 Neonröhren 563.
 Nephelometer 311
 Nephelometrie 728.
 Nernstsche Brückenmethode mit Röhrensender 555, 560.
 Nernststift 701.
 Netzebenen 618.
 Neubek-Pyknometer 236
 Nickelakkumulatoren 403.
 Nickel 447.
 Niederschläge, gelatinöse 308
 — kurzlebige 652.
 Nieten aus Platin 407
 Nitraglühlampen 684
 Nomogramme 32
 Nomographie 775.
 Nonius 69.
 Nonylsäure 163.
 Normaldruck 211, 253
 Normalgleichungskommission 53, 191
 Normaleinheit 40.
 Normalgewicht 84.
 Normalkerze 683.
 Normallampen 683.
 Normalmeter 53.
 Normalschleife 226.
 Normalspektrum 702.
 Normaltemperatur 211
 Normalthermometer 89.
 Nullpunktsbestimmung 99.
 Nullpunktseinstellung, automatische 196.
- O.**
- Oberflächenenergie, molekulare 278.
 Oberflächenfarbe 730.
 Oberflächenspannung 271.
 Oberflächenspannung, Druckmethode 277
 — dynamische 278.
 — statische 278.
 — Tropfenmethode 275, 276.
 Objektiv 742
 — Beleuchtung 740.
 — photographisches 676
 Objektivöffnung 676
 Objektmikrometer 680, 740.
 Öfen, elektrische 136.
 — Energieverbrauch 141
 — für hohe Drucke 141
 — für Hochvakuum 141.
 Ofenklemmenspannung 140
 Öffnungsfunken 123, 504.
 Okular 742.
 — Gaußsches 677
 — photographisches 743.
 Okularkreis 674
 Okularmikrometer 680.
 Okularmonochromator 757.
 Okular-Netzmikrometer 740
 Okularskalen 680.
 Olivenöl 163.
 Ölkette 157.
 Öllacke 161.
 Ölmanometer nach Huygens 163.
 Ölpumpen 220
 Opaleszenz 761
 Operationen, photographische 696.
 Ordnung des Reaktionsverlaufs 607.
 Oscillograph 429.
 Osram-Azolahpe 716.
 Ostwaldsches Pyknometer 201.
 — System der Farbmessung 729.
 Ostwald-Walden-Bredig-sche Regel 525.
- Oxydationsmittel 478
 Oxydkathodenröhren 412, 505.
- P.**
- Palladiumlösung 161.
 Palladiumschwarz 160, 476.
 Papierskalen 61.
 Parabel 33, 34, 35.
 — C-ter Ordnung 35.
 Paraffinöl 124
 Paragummilösung 156.
 Parallaxe 65, 196, 677.
 — Vermeidung derselben 169.
 Parallelversuche 40.
 Partialdruck 348.
 — von Gemischen 303.
 Pastillenpresse 344.
 Pechblende 652.
 Pentagonprismen 680.
 Pentan, Ausdehnungskoeffizient 104.
 Pentanthermometer 104.
 Perchlornaphthalin 224
 Perna 224, 693.
 Petroleum 120, 163.
 Phasengesetz 305.
 Phasenumwandlung 492.
 Phosphorbronze 413.
 Phosphoreszenz 761
 Phosphorpentoxyd 219.
 Photometrie 706.
 — heterochrome 712.
 — objektive 710
 — photographische 698
 Phototropische Erscheinungen 738.
 Picem 156, 158.
 Piezometer 238.
 Pipette 189, 594.
 — Dichtebestimmung damit 203
 — geteilte 198.
 — Jakowkindsche 198.
 — in Ordnung bringen 192.

- Pipette mit Vakuumman-
 tel 193
 Pipettebüretten 198.
 Pipettenelektroden 511.
 Pipettenhals, Fettigwer-
 den 193.
 Pistolengeblase 142
 Plancksche Konstante 617.
 Planimeter 70, 71.
 Platin schweißen 155.
 Platinchlorwasserstoff-
 säure 161.
 Platindraht anloten 155.
 — einschmelzen 153.
 Platinersatzdraht 154.
 Platinieren 160.
 — der Elektroden 508.
 Platinierungsflüssigkeit
 161.
 Platinrohre 138.
 Platinschwarz 160, 476.
 Platinsilizium 446.
 Platinskalen 87
 Platin tetraeder 251
 Platinwiderstandsthermo-
 meter in Quarzglas 583.
 Platten, fluoreszierende
 703.
 — photomechanische für
 Strichzeichnungen 58
 — Selbstsensibilisieren
 697
 Plattenkondensator 544
 Polarimeter 604
 Polarisationssebene 754.
 Polarisationsgrad 761
 Polarisationskapazität 551
 Polarisationsmikroskop
 743.
 Polarisationsphotometer
 708.
 Polarisationsprismen 680.
 Polarisationsrohr 603, 759.
 Polarisationspektal-
 photometer 716.
 Polarisationszustand der
 Sekundarstrahlung
 762.
 Polarisierbarkeit 469
 Polonium 663.
 Polychromismus 761.
 Porzellan 139.
 Porzellanstab, Ausdeh-
 nung 121.
 Posttelefonkondensa-
 toren 545.
 Potentialdifferenz 399.
 — an der Berührungs-
 stelle zweier verschie-
 dener Lösungen 487.
 Potentialunterschiede 467
 Potentiometer 550
 Präparate, elektrochemi-
 sche 498.
 — radioaktive 657.
 Präzision eines Resultats 2.
 Präzisionsbestimmungen,
 spektralphotometri-
 sche 724.
 Präzisionskreisteilmachi-
 nen 54.
 Präzisionssekundenuhr,
 Jaquetsche 451
 Primärfleck 618, 621.
 Primärprozeß, photoche-
 mischer 735.
 Primärstrahlspektrum
 617.
 Prismen, Amicische 751.
 — reflektierende 680.
 Prismenkombination 682.
 Projektionssystem 676
 Prytzsche Schlauchpumpe
 222.
 Pukallmasse 564.
 Pulver, Luft- u. Wasser-
 kondensation 207
 Pumpe, Gädesche 219.
 — hydraulische 242
 — — umgekehrte 121.
 Purkinje-Phänomen 729.
 Pyknometer 200, 201, 235.
 — von Neubek 236
 — Ostwaldsches 201.
 — Reinigung und Trock-
 nen 202.
 Pyrometer, optisches 712.
 — Wannersches 717.
 Pyrometrie 712

Q.

- Quadrantelektrometer,
 Thomsonsches 423.
 Quadratwurzelgesetz 525.
 Quarz-Amalgamlampen
 688.
 Quarzbrenner 686.
 Quarzfäden 415.
 — Versilberung 159.
 Quarzfedermanometer
 175.
 Quarzglas 103, 142, 152.
 Quarzglasfläschchen 373.
 Quarz-Glas-Joints 736.
 Quarzkammer 694.
 Quarzkeilapparate 759.
 Quarzkeilkompensator
 745.
 Quarzschraubkuvette 704.
 Quarzspektrograph 704,
 752.
 Quecksilber, Abdestillie-
 ren 90, 96.
 — Ausdehnungskoeffi-
 zient 170, 186.
 — Dampfdruck 321.
 — und Elektrolytlosun-
 gen, Widerstandsände-
 rung 172.
 — Kapillardepression
 164.
 — scheinbare Kompres-
 sibilität 238, 239.
 — Oberflächenspannung
 184.
 — Reinigung desselben
 186.
 — Verdampfung 119.
 — Vorsicht beim Arbei-
 ten damit 188.
 Quecksilberdampfgleich-
 richter 412.
 Quecksilberdampfpumpe
 220.

- Quecksilberdoppelventil 225.
 Quecksilberlampe, Energieverteilung darin 733.
 Quecksilberluftpumpe Töplers 218.
 Quecksilbermanometer 170.
 — von Lord Rayleigh 176.
 — bewegliche Verbindung der Schenkel 168.
 Quecksilbernapfe 408.
 Quecksilberreste 188.
 Quecksilbersäulen, Höhenunterschiede 164.
 Quecksilberthermometer 88, 89.
 — Eichung 101.
 — — mit Fixpunkten 102.
 — — durch Kalibrieren der Kapillare 103.
 Quecksilbertropfpumpe 220.
 Quecksilberunterbrecher 690.
 Quecksilberverschluß 332.
 Quecksilbervoltmeter 568.
 Quecksilberzange 189.
 Quenstedtsche Projektion 623.

R.
 Radialplanimeter 71.
 Radioaktivität, Messungen 643.
 Radioelemente, Mengenbezeichnung 652.
 Radiometer 732.
 Radiomikrometer 732.
 Radiothor 658.
 Radium 658.
 — B + C 660.
 — D 661.
 — E 663.
 — F 663.
 Radium-Emanation 659.
 Ränder umlegen 152.
 Raum, schadlicher 105.
 Räume, Ausmessung sehr kleiner 184.
 Raumgruppe 630.
 Räumigkeit 183.
 Reaktionen in verdünnten Lösungen 387.
 Reaktionsgeschwindigkeit 773.
 — im homogenen System 591.
 — unter hohem Druck 593.
 — in Gasen 593.
 Reaktionsverlauf, Ordnung desselben 607.
 Reaktionswärme 492.
 Rechenhilfsmittel 48.
 Rechenmaschinen 51.
 Rechenmethoden, graphische 52.
 Rechenscheiben 50.
 Rechenschieber 49.
 Rechentafeln 50, 51.
 Rechenwalze 51.
 Rechnen, Allgemeines 1.
 — angenahertes 47.
 Rechnung, nachfolgende 1.
 — vor auszuschickende 1.
 Reduktion, mechanische, eines Gasvolums 228.
 Reduktionsmittel 478.
 Reflexion erster Ordnung 630.
 — metallische 730.
 Refraktometer von Abbe 750.
 — von Pulfrich 745, 749.
 Registrierung, photographische 698.
 Regulator, automatischer 114.
 — Erhaltung konstanten Druckes 118.
 — von Moitessier 216.
 — trockener 216.
 Reguliermechanismus 115.
 Regulierung, automatische 140.
 Reibung, innere 267.
 — relative 268.
 Reimannsche Wage 205.
 Reinigung destillierten Wassers 535.
 — des Quecksilbers 186.
 Reinnickel 584.
 — -Drahte 139.
 Relais 136, 140, 448.
 Relaxation 270.
 Resultat, Einfluß der Einzelfehler 19.
 — — der Meßfehler 20.
 — — zusammengesetzter Fehler 21.
 — gültige Ziffern 14.
 Rheotan 447.
 Ringleitung 225.
 Rizinusöl 124.
 Rohrs Vakuummeter 179.
 Röhren abschneiden 145.
 — ausziehen 147.
 — biegen 151.
 — schließen 148.
 — zusammensetzen 149.
 Röhrenabschluß durch poröse Platten 225.
 Rohrenelektrometer 550.
 Rohrengalvanometer 550.
 Röhrenöfen 137.
 Röhrenvoltmeter 550.
 Rohrzucker, Inversion 603.
 Röntgenasterismus 622.
 Röntgeninduktoren 690.
 Röntgenröhren für Debye-Scherrer-Photogramme 635.
 — Konstruktion 615.
 Röntgenstrahlenaufnahmen an festen Körpern 615.
 Rotamesser 218.
 Rotationsgebläse 143.

Rotationspumpe 126.
 Rotationsunterbrecher
 333, 495.
 Rotfilter 696.
 Rubenssche Säule 591.
 Ruckkopplung 546.
 Rückschlagventil 215.
 Rückstandsbestimmung
 309.
 Ruhestromapparate 449.
 Ruhren durch einen Luft-
 strom 127.
 Ruhrer 355, 356.
 — elektromagnetischer
 264.
 — innerer 231.
 Ruhrgeschwindigkeit 357.
 Ruhrwärme 362.
 Ruhrwerke 125.
 Rundstahl 152.

S.

Saccharimeter 604, 759.
 Sägemehl, Wärmeleit-
 fähigkeit 113.
 Saitengalvanometer 415.
 Saitenoscullograph 429.
 Sammelvorrichtung 223.
 Sand 137.
 Sandsäcke 414.
 Sättigung, Sicherung der-
 selben 305.
 Sättigungsmangel 647.
 Sauerstoff 291.
 Sauggeschwindigkeit 220.
 Saugtiegel 308.
 Säuren, Basizität 536.
 Schaltschema 466.
 Schaltung von Kondensa-
 toren 557.
 — periodisch-automati-
 sche 451.
 Schattengrenze 718.
 Schätzquadrate 71.
 Schätzung der Streifen-
 intensität 639.
 Schellack 156.
 Schellackkollutt 158.

Schellbach-Streifen 195,
 198.
 Schenkelzirkel 64.
 Schichtdicken, Herstel-
 lung definierter 498.
 Schiebekondensatoren
 558.
 Schillerfarben 730.
 Schlackenwolle, Wärme-
 leitfähigkeit 113.
 Schlauchpumpe, Prytz-
 sche 222.
 Schliffe 223, 226.
 — von Babo u. Ramsay
 226.
 — mit Quecksilberdich-
 tung 226.
 Schlüssel für elektrische
 Leitungen 404, 406.
 — thermoelektrischer
 580.
 Schmelzglas 153.
 Schmelzkutt 155.
 Schmelzpunkt 102, 255.
 — Druckeinfluß 257.
 Schmelztemperaturen
 106.
 Schmelzvolumänderung
 259.
 Schmelzwärme 381.
 — indirekte Bestimmung
 382.
 Schmiermittel für Hahne
 223.
 — Wourtzels 224.
 Schnurscheibenubertra-
 gung 128.
 Schraube ohne Ende 129.
 — Gay-Lussacsche 166.
 Schraubenmikrometer 67.
 Schraubenpumpe 264.
 Schraubenquetschhahne
 217.
 Schraubenrheostaten 445.
 Schuhbänder 130.
 Schulzsche Körper 716.
 Schumann-Platten 697.
 Schutzrohre 589.

Schwanzkugelnchen für
 Dampfdichtebestim-
 mungen 148.
 Schwarzschildscher Fak-
 tor 700, 722.
 Schwarzschildsches Ge-
 setz 721.
 Schwärzung 698.
 Schwärzungskurve 698,
 715.
 Schwebemethode, opti-
 sche 750.
 Schwebungsmethode 552.
 Schwefel, geschmolzener
 157.
 Schwefeldioxyd 132, 295.
 Schwefelwasserstoff 295.
 Schwellenwert 699.
 Schwerpunkt, optischer
 758.
 Schwimmer, versenkter
 205, 310.
 Schwingungsbeobach-
 tung 85.
 Schwingungserzeugung
 durch Elektronenroh-
 ren 551.
 Schwingungskreis 544.
 — Eigenperiode 546.
 Schwingungskurve 720.
 Schwingungsnachweis
 durch Thermoelement
 553.
 Seide, Wärmeleitfähigkeit
 113.
 Seidengewebe 571.
 Sektoren 708.
 Selbstinduktion 551.
 — der Widerstandsspu-
 len 507.
 Selen 157.
 Selenzellen 711.
 Sender 545.
 Senderöhren 546.
 Serienaufnahmen nach
 Hartley-Baly 721.
 Sicherung der Sättigung
 305.

- Siedeapparat, Beckmannscher 341.
 — mit elektrischer Heizung 342.
 Siederleichterer 251
 — elektrische 252
 Siedemethode 340.
 Siedepunkt 92, 102, 243, 246.
 — von Lösungen 250.
 — Molarrvolum 235.
 — von O_2 und N_2 133
 Siedepunktsbestimmung, Genauigkeit 254.
 Siedetemperaturen 108.
 Sikkativpulver 157.
 Silberelektrode 483.
 Silberhaloidvoltmeter 507.
 Silbernitrat, Überführung 573.
 Silbertitrationsvoltmeter 508.
 Silbervoltmeter 504
 Silt 138
 Siltstäbe 547.
 Silundum 138
 Skala, gasthermometrische 87.
 Skalenbeleuchtung 420
 Spannungsempfindlichkeit 416.
 Spannungsmesser, direkt zeigender 422.
 — Eichung 501.
 Spannungsquelle 647.
 Specksteinbrenner 116.
 Speisenträger 125.
 Spektralapparate, Beleuchtung derselben 700.
 Spektralkalorimeter 728
 Spektrallampen 685.
 Spektralphotographie 720
 Spektralphotometer 713.
 Spektralphotometrie 713.
 — lichtelektrische 723
 Spektralphotometrie, thermoelektrische 723
 Spektren, Erzeugung derselben 705
 Spektrogramm, Ausmessung desselben 719.
 Spektrographen 703.
 Spektrometernaufnahmen, photographische 631
 Spektroskop 700
 Spektrumbild, Heiligkeit desselben 701.
 Sperrsignale 450.
 Spiegelherstellung durch Zerstäuben 418
 Spiralen aus Glasrohr 150
 — aus zwei Metallen 121.
 Spirallampe 701.
 Spitzenberührung 169.
 Spleißen 130.
 Spulengalvanometer 413
 Stäbchendoppelbrechung 744.
 Stabthermometer 89.
 Stahl, Ausdehnungskoeffizient 170
 — nichtrostender 390.
 Stahlblechlineale 31.
 Stahlflaschen, komprimierte Luft 215.
 Stalagmometer 277.
 Stangenzirkel 61, 62, 64.
 Starkstromwiderstände 446.
 Steighöhe 272
 Stickoxyd 293.
 Stickoxydul 132, 293
 Stickstoff 292.
 Stickstoffthermometer 87.
 Stummgabel 451.
 — elektromagnetisch betriebene 504.
 Stummgabelunterbrecher 495
 Stoffe, feste, Dampfdruckmessung 244.
 — — und flüssige, Kompressibilität 238.
 Stoffe, feste, Warmausdehnung 235
 Stokessche Regel 762.
 Stopfen, Hempelsche 142.
 Stoppuhren 269
 — automatische 270
 Stöpsel 405
 Strahlenfilter 691
 — komplementäre 762.
 Strahlengang im Fernrohr 674.
 Straßenbogenlampen 684.
 Streifenintensität, Schätzung 639.
 Streustrahlung 650.
 Streuung der Einzelmessungen 4.
 Strichmarke 677.
 — selbstleuchtende 677
 Strichzeichnungen, photo-mechanische Platten für solche 58.
 Stromempfindlichkeit 416
 Strommesser, direkt zeigender 422
 — Eichung 500.
 Stromquellen 402.
 Stromspannungskurve 494.
 Stromstärke 399.
 Stromungsdoppelbrechung 744, 761.
 Strömungsmanometer 181, 218
 Stromverzweigungen 429.
 Strukturbestimmung mittels Lauephotogramms 625.
 Strukturdeutung 630.
 Substitution 75.
 Substitutionswagen 73, 78.
 Successivschlüssel 411.
 Suspension, Juliusche 414.
 Suszeptibilität, magnetische 557.
 Symbole, thermodynamische 774.

Syndetikon 157, 693.
Systeme, inhomogene 609.
Sztintillationsmethode 643.

T.

Tachymeter 130.
Taster 407, 427.
Tauchelektroden 511
Tauchsieder 135.
Teildruck eines flüchtigen Bestandteils 302
Teilfehler 18.
Teilmaschine 54.
— Prüfung derselben 58.
Teilungen in Elfenbein 55
— auf Glas 55.
— Herstellung gleichmässiger 62.
— auf hartem Holz 53
— in Messing 55.
— auf Metall 53.
— auf Papier 53.
— in Silber 55.
— auf Spiegelglas 53.
Teilungskoeffizient 313
Teilungsverhältnis 611.
Teilvorrichtungen 60.
Telephonkondensatoren 500, 541.
Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahlen 576.
Temperaturnutzung 137
Temperaturdifferenzen, Messung kleiner 581.
Temperaturen, Herstellung und Erhaltung konstanter 106
— kritische 261.
— tiefe 132.
— unter der des Zimmers 127.
— zwischen — 78° und — 180° 133.
Temperaturfixpunkte 103.
Temperaturkoeffizient der Löslichkeit 312.

Temperaturkoeffizient, mittlerer 586.
Temperaturmessung 87
— elektrische 579.
— Genauigkeit 88.
Temperaturregulatoren 113, 114.
Temperaturschwankungen des Bades 113
— rasche 590.
Temperaturskala 87.
Temperaturunterschiede, Messung kleiner 88.
Terpentinöl 162.
Teslatransformator 562.
Tetrachlormethan 208.
Tetralin 120, 163.
Thalofidzellen 711.
Thermoelemente 88, 586.
— Formen 590
— zum Schwingungsnachweis 553.
Thermokraft-Formel 588.
Thermokraft, Messung 589.
Thermokreuz 591.
Thermometer, Beckmannsches 326.
— geeichtes 89
— metastatisches 95.
— optisches 88.
— mit kurzer Skala 95.
— für höhere Temperaturen 103
— Vergleichung mit einem Normalthermometer 101.
Thermometerkörper, Wandstärke 97.
Thermometrie mit Nullpunktsbestimmung 99.
Thermoregulatoren mit festen Körpern 120
Thermoskülen 589, 732.
— lineare 710.
Thermosflaschen 125.
Thermostaten 106
— elektrische 136, 372

Thermostaten mit konstantem Temperaturgefälle 112.
— mit sehr geringem Wärmeverluste 134
— unter Zimmertemperatur 131.
Thermostateninhalt, Vermischen desselben 126.
Thorium B + C 664
— X 604.
Tinol 453
Titration durch Leitfähigkeitsbestimmung 539.
Titrationsvoltmeter 568.
Titrieranalyse mit Elektrometer 494.
Toluol 120.
— Ausdehnungskoeffizient 104.
Toluolthermometer 104.
Tombak 650.
Töpferton 139, 158.
Töplerpumpen, automatisch arbeitende 219.
Töplersche Libelle 176.
— Quecksilberluftpumpe 218.
Toter Gang 13, 54.
Trägheitskoeffizient 97.
Transformatoröl 135.
Transmission 129.
Trockenröhren 298.
Trocknen 297.
Trocknungsgeschwindigkeit 298.
T-Röhren 150.
Trommel, rotierende 451.
Tropfenbildung falsch geformter Pipetten 190.
Tropftrichter 187.
Turbinen 128.
Turbulenz 268.
Tyndalleffekt 761.
Tyndallmeter 762.

U.

Überdruck, Korrektur 93.
 Überführung in festen Elektrolyten 578.
 — von Chlor- und Kaliumion in Kaliumchlorid 574.
 — von Kupfer- und Sulfation in Kupfersulfat 575
 — von Silber- und Nitration in Silbernitrat 573.
 Überführungsarbeit eines Elektrolyten 490.
 Überführungsbestimmungen 611.
 Überführungszahl 491, 767.
 — direkte Bestimmung 577.
 — Ermittlung auf elektrometrischem Wege 577.
 — Hittorfsche 570.
 — Temperaturabhängigkeit 576
 Überlauffpipetten 594.
 Überlaufrohr 214.
 Überschlagsrechnungen 47
 Ultrakondensoren 741.
 Ultramikroskop 741
 Ultrarotfilter 696.
 Ultraviolett, spektroskopische Beobachtungen 703, 717.
 Ultraviolettfilter 696.
 Ultraviolett-Schwarzglas 696.
 Umkehrprismen 680.
 Umkleidung mit Aluminiumblech 137.
 Umwandlung einer Phase 492.
 Umwandlungspunkte 102.
 Umwandlungstemperatur 260.

Universalfilter 696.
 Unschärfe 24.
 Unterdruck, Korrektur 93.
 Unterfressen 57.
 Unterschiedsschwelle 707
 Uran X_1 665
 Uranglas 149, 703.
 Uranoxyd 648, 649, 653.
 Urkilogramm 183.
 Uviolampen 688.

V.

Vakuumdestillation 255.
 Vakuumkittsiegellack 156.
 Vakuumlichtbogen 686
 Vakuummanometer 167.
 Vakuummeter von Rohn 179
 Vakuumöl 124, 135.
 Vakuumthermoelemente 591.
 Vaselineöl 124.
 Ventile, elektrolytische 412.
 — mit Platin-, Messing- oder Stahlkonus 225.
 Ventizellen 412.
 Ventzke-Skala 759.
 Verbindung, bewegliche 168.
 — von Glas, Quarz und Metall 157.
 Verbrennungswärme 390.
 Verdampfungsgeschwindigkeit 280
 Verdampfungswärme 382.
 — elektrische Bestimmung 385.
 — indirekte Bestimmung 385.
 — von Gemischen 386.
 — flüssiger Luft 398
 Verdetsche Konstante 755
 Verdrängungsverfahren der Dampfdichtebestimmung 316.
 Verlängerung des Meßdrahtes 435.

Verseifung von Äthylacetat 605
 Versilbern von Galvanometerspiegeln 422.
 Versilberung von Glas 159.
 — von Quarzfäden 159.
 Verstärkungsrohren 541, 710.
 Versuchsreihen, unabhängige 24.
 Vertauschmethode 716.
 Vertikalilluminator 741.
 Volt 401.
 Voltampère 401.
 Voltcoulomb 401
 Volum, kritisches 267.
 — spezifisches 183
 Volumbestimmungen 184.
 — Fehler 184, 234
 — indirekte 207.
 Volumeter 209.
 Volummessungen 72, 184.
 Volumnachwirkungen beim Glase 234.
 — thermische 184.
 Volumvoltameter 568.
 Vorgang, stromliefernder 492
 Vorgelege 129.
 Vorschaltwiderstand 140.
 Vorvakuum 220.
 Vorversuche 26.
 Vreeland-Oszillator 504.
 Vulkanfaser 240.

W.

Wachskolophoniumkitt 168
 Wage 72.
 — Aufstellung 75.
 — Gleicharmigkeit 75.
 — hydrostatische 204.
 — Mohrsche 204.
 — Reimannsche 205.
 — Trockenhalten 77.
 Wagebalken 73.
 Wägeburette 197.

- Wägung 72, 75
 — absolute 78.
 — von Glasgefäßen 203.
 — relative 84
 Wahrheit, Annäherung 26.
 Wanderungseinrichtung 575.
 Wandstärke und lichte Weite 240
 Wannersches Pyrometer 713, 717.
 — Spektralphotometer 732.
 Wärme, spezifische, von festen u. flüssigen Körpern 371.
 — — von Gasen 380
 — — mittlere 357, 377.
 — — wahre 357, 377
 Wärmeausdehnung von festen Stoffen 235.
 Wärmeaustausch mit der Umgebung 362, 365.
 Wärmeeinheit 361.
 Wärmefluß 112.
 Wärmeisolatoren 364.
 Wärmekapazität, empirische Bestimmung 359.
 — des Kalorimeters 357
 — von Lösungen 361.
 Wärmeleitfähigkeit, geringe 113.
 Wärmeschutz gegen die Umgebung 125
 Wasser, adsorbiertes 203.
 — Brechungskoeffizient 747.
 — Dampfdruck 229
 — destilliertes, Reinigung 535
 — Durchsaugen kohle-säurefreier Luft 534.
 — Leitfähigkeit 532
 — luftfreies, Dichte desselben 184.
 Wasserdampf von bestimmtem Drucke 299
 Wasserelektroden 739
 Wasserglas und Asbest 158
 Wasserglaskitte 157.
 Wasserluftpumpe 214.
 Wasserstoff 292.
 — flüssiger 133.
 Wasserstoffdruckzu-nahmeskala 87.
 Wasserstoffexponent 480.
 Wasserstoffthermometer 87.
 Wasserstrahlvorpumpe 221
 Wassertrommelgebläse 127, 143.
 Wattmeter 428.
 Wattstunde 401
 Weber-Fechnersches Ge-setz 707.
 Wechselstromelektro-meter 548.
 Weicheiseninstrumente 423.
 Weichlot 452.
 Weingeistlampe 143.
 Wellen, biegsame 130.
 Wellenlänge 702.
 Wellenlangenskala 704.
 Wellenmesser 546.
 Wellenmethode (Lecher) 561.
 Wendepunkte 37.
 Weston-Element 404, 458.
 Weule-Lampe 684.
 Wheatstonesche Brücke 430.
 Wicklungsraum 416
 Widerstand 399
 — elektrolytischer 446
 — von Elementen und Elektrolysierzellen 541.
 — Feußnerscher 507.
 — sehr großer 547.
 — spezifischer 400.
 Widerstandsänderungen während einer Elek-trolyse 499.
 Widerstandsänderungen von Quecksilber und Elektrolytösungen 172.
 Widerstandsdrähte, Be-lastbarkeit 447.
 — Bernessung 141
 Widerstandsgefäß 509.
 Widerstandskapazität 516.
 Widerstandsmessung von Elektrolyten mit Roh-renverstärker 547.
 Widerstandsofen 136.
 Widerstandssätze 440.
 — Kalibrierung 441.
 Widerstandsspulen, Ka-pazität 507.
 — Selbstinduktion 507
 Widerstandsthermometer 88, 579
 — Eichung 584.
 — Formen 583
 Wiensche Strahlungsfor-mel 733.
 Winkelfunktionen 49
 Winkelmessung 72.
 Wippe 409.
 Wismutwasserstoff, Nach-weis 668.
 Wolfram 138, 142.
 Wolframdraht 140.
 Wolframnieten 407.
 Wolfram-Punktlampe 684
 Wollastondrahte 646.
 Wollastonprisma 709
 Wolle, Wärmeleitfähigkeit 113.
 Wourtzels Schmiermittel 224.

 Z.
 Zahl der Stellen 44.
 Zahlenrechnen, Regeln 44.
 Zählmethode, elektrische 643.
 Zaponlack 583.

Zehntel-Normalelektrode 483.	Zerstreuung, natürliche 647.	Zuckerinversion bei hoherer Temperatur 605.
Zeigerablesung 417	Ziffern, gültige 14	Zugspannung, zulässige 240.
Zeigergalvanometer 582.	Zinkborat 158	Zusammendrückbarkeit von Gasen und Dämpfen 237.
Zelle, lichtelektrische 550.	Zink-Cadmium-Amalgamlampen 688	Zwillingsprisma 707
Zerfallskonstante 653.	Zirkonerde 142.	Zwischenlösung 473.
Zersetzungsspannung 495.	Zirkulationspumpe 748.	Zylinder, Durchmesser 66.
Zerstäuber 58.	Zonenreflexkreise 624	Zylinderlinseneffekt 167
Zerstäubung, Leitendmachen durch elektrische 415.	Zonensymbole 624	
	Zonenverbände 624.	

Handbuch der allgemeinen Chemie

begründet von W. OSTWALD und C. DRUCKER

herausgegeben von

P. Walden unter Mitwirkung von C. Drucker

I. Band:

Die chemische Literatur u. die Organisation der Wissenschaft

Von W. OSTWALD

120 Seiten. Geh. M. 8.—, geb. M. 10.—

II. Band

Die Edelgase

Von W. RAMSAY und G. RUDORF

VIII und 416 Seiten. Geh. M. 19.—, geb. M. 22.—

III. Band

Die Eigenschaften der Gase

Kinetische Theorie-Zustandsgleichung von J. P. KUENEN

VIII und 448 Seiten. Geh. M. 21.—, geb. M. 25.—

IV. Band (1 u. 2).

Das Leitvermögen der Lösungen

Von Prof. Dr. P. WALDEN

Teil 1 383 Seiten mit 25 Abbildungen. Geh. M. 17.—, geb. M. 21.—

Teil 2 und 3 743 Seiten mit 39 Abbildungen. Geh. M. 47.—, geb. M. 50.—

Dieses Werk mußte geschrieben werden, es konnte nur von wenigen geschrieben werden. Wir können Walden nur von Herzen dankbar sein, daß er die ungeheure Mühe der Sammlung, Sichtung und meisterhaften Darstellung des Ganzen nicht gescheut hat. Zeitschrift für phys. Chemie. 1924

Weitere Bände in Vorbereitung

Grundriss der physikalischen Chemie

Von Dr. A. EUCKEN

Professor an der Technischen Hochschule zu Breslau

XII und 505 Seiten mit 1 Tafel. 2. Aufl. 1924. Geh. M. 12.—, geb. M. 15.—

„Lehrbücher sind Marksteine in der Geschichte einer Wissenschaft. Ich stehe nicht an, dieses Werk in diese Gruppe einzureihen und in dem neuen Grundriß ein Ereignis zu begrüßen.“
Naturwissenschaften 1922 Hft. 60.

„Das Euckensche Buch ist als eine wesentliche Bereicherung der physikalisch-chemischen Fachliteratur zu begrüßen.“ Zeitschrift für angewandte Chemie. 1923 Nr. 37/38

Das Buch von Eucken bietet jedem, der sich für die heutige Wissenschaft vom Stoff interessiert, die einzige und bisher entbehrt Möglichkeit, sich über alle Fragen schnell und zuverlässig zu unterrichten. Zeitschrift für Metallkunde. 1924. Nr. 6

Die Chemie und das moderne Leben

Von SVANTE ARRHENIUS

XII und 373 Seiten mit 20 Abbildungen im Text. 1922. Geh. M. 8.—, geb. M. 9.—

Es gehört die Meisterschaft des Autors dazu, in so knapper Form so viel Sachliches zu sagen, ohne jemals aus dem bestrickenden Plaudertone in eine ermüdende Aufzählung zu verfallen.
Zeitschrift für angewandte Chemie. 36. Jahrg. Nr. 11

Z u c k e r c h e m i e

Von Dr HANS PRINGSHEIM
a. o. Professor an der Universität Berlin

unter Mitwirkung von Dr. Jesaja Leibowitz

XII und 322 Seiten mit zahlreichen Tabellen. 1925 Geh. M. 16.—, geb. M. 18.—

... Das ganze Werk ist mit hohem didaktischem Sinn, äußerst klar verständlich und mit großem Überblick auf das gewaltige Tatsachenmaterial geschrieben. Zeitschrift für phys. Chemie

Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung

Von Dr. H. v. EULER und Dr. P. LINDNER
Prof a d Univ Stockholm Prof a Inst. f Gärungsgew, Berlin

X und 350 Seiten mit 2 Tafeln und 16 Abbildungen Geh. M. 12.—, geb. M. 14.—

... Es sei daher das Werk, das vom Verleger bestens ausgestattet wurde, allen denen aufs gelegentlichste empfohlen, welche der Hefe und den Vorgängen bei der alkoholischen Gärung theoretisches und praktisches Interesse entgegenbringen. Deutsche Spirituosen-Zeitung

K a p i l l a r c h e m i e

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

Von Prof Dr. HERBERT FREUNDLICH
Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für Elektrochemie und physikalische Chemie

Von diesem Werk liegt bereits die dritte Auflage vor

XV und 1225 Seiten. 1923. Geh. M. 36.—, geb. M. 40.—

Das Buch ist alles in allem eines der Meisterwerke unserer Wissenschaft.

Kolloid-Zeitschrift XXXII 1

Ganz aus einem Guß und von Anfang bis zu Ende der Ausdruck einer Persönlichkeit. Dieses Buch wird wohl auf lange Zeit eine Quelle der Anregung für alle bilden, die sich der Kolloidchemie zuwenden. Zeitschrift für physikalische Chemie

Wer es als Nachschlagebuch in die Hand nimmt, dem wird es zum Lesebuch — denn wo man's packt, da ist es interessant! Die Naturwissenschaften 1923 Heft 14

Grundzüge der Kolloidlehre

Von Prof Dr. HERBERT FREUNDLICH
Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie

157 Seiten mit 27 Figuren. 1924. Kart. M. 6.—

Der Meister des klassischen Werkes „Kapillarchemie“ unternimmt es, in dem vorliegenden Buche unter Verzicht auf mathematische Ableitungen das gesamte Material von Tatsachen und Anschauungen auf knappstem Raum darzustellen. Das Buch, ungemein inhaltsreich und anregend, in klarer und gedrängtester Form geschrieben, wird jeden für eindringlichere Studien an Hand des größeren Werkes gewinnen. Klinische Wochenschrift, 3. Jahrg., Nr. 42.

Theorie und Praxis der Maßanalyse

Von ALEXANDER CLASSEN

Direktor des anorganischen und elektrochemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule zu Aachen

722 Seiten mit 46 Abbildungen. Geh. M. 13.—, geb. M. 15.—

Die reichhaltigen Literaturangaben machen das Buch zu einem sehr willkommenen Nachschlagewerk. Man darf das Classensche Buch entschieden als eines der besten Spezialwerke über Maßanalyse bezeichnen. Dinglers polytechnisches Journal.

Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle

von Dr. GEORG SACHS

Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung

X und 319 Seiten mit 232 Abbildungen. 1925. Geh. M. 13.—, geb. M. 15.—

es kann gesagt werden, daß die Absicht des Verfassers, eine möglichst umfassende Sammlung des Tatsachenmaterials zu geben, erfüllt ist und daß das Buch jedem auf dem Gebiete Arbeitenden ein wertvolles Handwerkszeug sein wird.

Deutsche Literaturzeitung 1925, Heft 6,

Dieser Band dürfte wohl bald ein unentbehrlicher Beihelf für den wissenschaftlich arbeitenden Technologen werden.

Zeitschrift für Metallkunde 1925, Heft 3.

Den vorliegenden reichen Erfahrungsstoff zu sichten, zu verknüpfen und kritisch zu verarbeiten, ist Sachs trefflich gelungen.

Z. d. V. d. J. Bd. 69, Heft 16.

Grundbegriffe der physikalischen Chemie

Von Dr. KURT ARNDT

Prof. a. d. Techn. Hochschule, Charlottenburg

4. Auflage 1924. 79 Seiten. Kart. M. 2.—

Das Bändchen enthält in gedrängter Kürze eine erstaunliche Fülle von Material, auch die modernen Theorien des Atombaus und die mit ihnen in Zusammenhang stehenden physikalischen Erscheinungen (Radioaktivität, Linienspektren, Röntgenstrahlen) finden Berücksichtigung. Zeitschr. für phys. Chemie.

Die Methoden der theoretischen Physik

Von Dr. FELIX AUERBACH

o. Prof. a. d. Universität Jena

1925. X und 436 Seiten mit 150 Abbildungen. Geh. M. 18.—, geb. M. 20.—

Das Buch ist gut lesbar und kann dem jungen Studenten warm empfohlen werden.

Physikalische Zeitschrift.

Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten

Von Dr. K. VORLÄNDER

o. Prof. a. d. Universität Halle

90 Seiten mit 20 Tafeln. 1924. Kart. M. 12.—

Es ist in hohem Maße erfreulich, daß Vorländer seine reichen Erfahrungen über jene Stoffe in dem vorliegenden vortrefflich ausgestatteten kleinen Werke in übersichtlicher Zusammenfassung für den großen Kreis Interessierter dargelegt hat. — Das schöne Vorländersche Buch sei allerbestens empfohlen.

Zeitschrift für phys. Chemie

Vorlesungen über die Geschichte der Chemie

Von Prof. Dr. RICHARD MEYER

VIII und 467 Seiten. Geh. M. 12.—, geb. M. 15.—

Das Werk R. Meyers wird viele für die Geschichte der Chemie begeistern und damit deren Kenntnis weiter verbreiten. Dieses in jeder Beziehung hervorragende Werk ist ein Führer für die Studierenden und jungen Chemiker

Chemiker-Zeitung.

Bodenreaktion und Pflanzenleben

mit spezieller Berücksichtigung des Kalkbedarfs für die Pflanzenprodukte

Von Dr. O. ARRHENIUS

Landw. Institut Stockholm

19 Seiten mit 5 Abbildungen und 1 Tafel. Brosch. M. 1.—

Die Arbeit von Arrhenius ist reich an Anregungen. Internat. Mitteilungen für Bodenkunde
Die Arbeit ist für jeden Ernährungsphysiologen wegen der vielen angeschnittenen Probleme äußerst anregend.

Zeitschrift für Botanik

MaxKohlA.G.,Chemnitz16

Fabrik physikalischer Apparate

Fernspr.: 3104, 3105, 3106

Gegr. 1876

Telegr.-Adr.: „Physik“

Hörsaal- u. Laboratorien-Einrichtungen

Physikalische Apparate

Komparatoren

Mikroskope

Chem. Apparate und Geräte

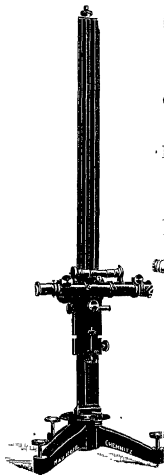
Präzisionswagen

Lab.-Luftpumpen und Gebläse

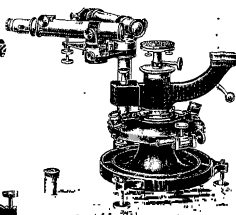
Kalorimeter nach Parr und

Berthelot - Mahler - Kroeker

Laboratorienmöbel

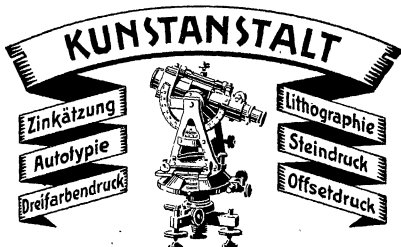


Kathetometer



Spektrometer

Preislisten und Voranschläge auf Verlangen



H.F. JÜTTE
LEIPZIG
 CAROLINENSTRASSE 15

GEGRÜNDET 1873

FERNRUF 21674. 21682

BUCH- & KUNSTDRUCKEREI



WERKDRUCK
 ILLUSTRATIONS-DRUCK
 FARBENDRUCK
 MASCHINENSATZ

FERNRUF 21047

ACKERMANN & GLASER
LEIPZIG
 LINDENSTRASSE 10/12
 GEGRÜNDET 1849